Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

174. BAND, 5. HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 2. MAI 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 174 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen

Seite

Spacu, P., und Gr. Teodorescu, Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Nitrofuran 321

Ziegler, M., Der Nachweis des Bleis durch selektive Papierchromatographie . . . 323

Rao, B. K. Sadananda, and G. S. Laddha, Simultaneous Determination of Dichromate and Cupric Ions 324

Neeb, K. H., Flammenphotometrische Bestimmung geringer Natriumgehalte in Aluminiummetall. Mit 3 Textabbildungen 328

Erdey, L., und L. Pólos, Komplexometrische Bestimmung von Aluminium- und Bleiionen in Anwesenheit von Variaminblau als Indicator 333

de Sousa, A., The Complexometric Determination of Bromides and Bromates in the Presence of Each Other 337

Spacu, P., und C. Gheorghiu, Neue mikrogravimetrische Methoden für die Bestimmung des Osmiums 340

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

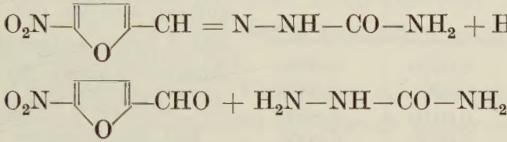
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Universität „C. I. Parhon“, Bukarest, Rumänien

Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Nitrofuran

Von
P. Spacu und Gr. Teodorescu

(Eingegangen am 23. November 1959)

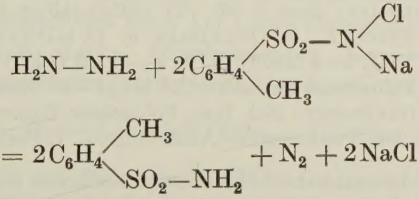
Wie wir vor einiger Zeit[2] mitgeteilt haben, kann das wichtige Heilmittel Nitrofuran (5-Nitro-2-furfuraldehyd-semicarbazon) mit Bromat in saurer Lösung genau titriert werden. Das Verfahren beruht darauf, daß Nitrofuran in stark saurer Lösung eine quantitative Hydrolyse unter Bildung von Hydrazin erleidet:



$$H_2N{-}NH{-}CO{-}NH_2 \cdot HCl + H_2O \rightarrow H_2N{-}NH_2 + CO_2 + NH_4Cl.$$

Das entstandene Hydrazin wird in bekannter Art durch Bromat zu Stickstoff oxydiert.

Es war von vornherein zu erwarten, daß man die Nitrofuranbestimmung außer mit Bromat auch mit anderen oxydierenden Reagentien würde durchführen können, die zur Hydrazinanalyse in Gebrauch sind. Wir berichten im folgenden über die erfolgreiche Anwendung von Chloramin T (Natriumsalz des Chloramids der p-Toluolsulfonsäure), das sich schon in vielen anderen Fällen bewährt hat[1]. Die Umsetzung zwischen Hydrazin und Chloramin T verläuft nach der Gleichung:



Die Titration kann mit einer Maßlösung von Chloramin T direkt durchgeführt werden. Als Indicator benutzen wir ein Gemisch, das 0,1% Methylrot und 0,1% Methylenblau in alkoholischer Lösung enthält. Der Indicator wird beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes durch den

ersten Überschuß an Chloramin irreversibel zerstört und damit weitgehend entfärbt. Da er auch schon während der Titration teilweise vernichtet (gelb) wird, muß man vor dem Beenden der Bestimmung von neuem Indicator zusetzen.

Arbeitsvorschrift. Man löst die zu untersuchende Probe in warmer Essigsäure, versetzt 20—50 ml der Lösung mit 20—30 ml konz. Salzsäure (D 1,19), verdünnt mit 20—30 ml Wasser, erhitzt auf 70—80°C (bis zur Entwicklung von weißem, nebelartigem Rauch), setzt 4—5 Tropfen Indicatorlösung zu und titriert mit 0,1 n Chloramin T-Lösung unter stetem Schütteln des Kolbens. In der Nähe des Äquivalenzpunktes fügt man noch 2 Tropfen Indicatorlösung zu und setzt die Titration fort, bis die rote Farbe der Lösung ins Grünliche umschlägt. 1 ml 0,1 n Chloramin T-Lösung entspricht 0,004953 g Nitrofuran.

In der folgenden Tabelle sind einige mit dem Verfahren erzielten Analysenergebnisse zusammengestellt. Als Versuchsmaterial diente reines Nitrofuran, von dem 1,25—1,35 g in Essigsäure gelöst wurden. Die Lösungen wurden mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. Zur Analyse wurden 20—50 ml der Lösungen entnommen.

Tabelle

Gegeben Nitrofuran g	Chloramin T-Lösung $F_{0,1} = 1{,}0820$ ml	Gefunden Nitrofuran g	Differenz g
0,0270	5,05	0,0270	0,0000
0,0297	5,55	0,0296	— 0,0001
0,0310	5,80	0,0310	0,0000
0,0337	6,30	0,0337	0,0000
0,0405	7,55	0,0404	— 0,0001
0,0472	8,80	0,0471	— 0,0001
0,0540	10,05	0,0538	— 0,0002
0,0608	11,35	0,0608	0,0000
0,0675	12,60	0,0675	0,0000

Bei der Analyse werden also fast theoretische Werte erhalten. Zahlreiche andere Bestimmungen hatten ebenso genaue Ergebnisse. Das Chloraminverfahren ist einfach und rasch durchzuführen. Ein Vorteil gegenüber der Bromatmethode ist auch der niedrigere Preis des Oxydationsmittels.

Literatur

[1] Siehe unter anderem Balatre, P.: J. Pharmac. Chim. (8) **24**, 409 (1936); vgl. diese Z. **117**, 214 (1939). — Jónás, G.: Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **10**, 526 (1934), vgl. diese Z. **103**, 209 (1935). — Komarowski, A. S., W. F. Filonowa u. I. M. Korenman: diese Z. **96**, 321 (1934) (ältere Literatur ist hier zusammengestellt). — Spacu, P., A. Ovanesian u. D. Găvănescu: Bul. Inst. Politechnic Bucureşti XVIII, 3—4 (1956); XIX, 3—4, 183 (1957). — Spacu, P., u. F. Roboiu: Bul. Inst. Politechnic Bucureşti XVIII, 3—4 (1956). — Spacu, P., Gr. Teodorescu u. D. Găvănescu: Bul. Inst. Politechnic Bucureşti XVIII, 1—2 (1956). — [2] Spacu, P., u. Gr. Teodorescu: Anal. Univ. C. I. Parhon **16**, 75 (1957).

Prof. Dr. P. Spacu, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität „C. I. Parhon", Bukarest (Rumänien), Splaiul Independenţei 89

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Der Nachweis des Bleis durch selektive Papierchromatographie

Von
MAX ZIEGLER

(Eingegangen am 8. Dezember 1959)

Der papierchromatographische Nachweis einzelner Metallionen ist, wie kürzlich gezeigt worden ist[1], dann in spezifischer Weise mit unspezifischen Reagentien möglich, wenn durch die Zusammensetzung des Laufmittels außer den nachzuweisenden Ionen möglichst alle anderen Ionen am Startpunkt gefällt werden. Diese Fällung kann aber auch durch Auftragen eines fällenden Reagenses kurz über dem Startpunkt erreicht werden, wenn mit einem Laufmittel gearbeitet wird, das keine fällenden Eigenschaften hat.

Die Arbeitsbedingungen. Unter den schwerlöslichen Fällungsreagentien* scheidet Cadmiumsulfid in schwach saurer oder neutraler Lösung die Ionen Hg^{2+}, Hg^{+}, Ag^{+}, Cu^{2+}, Bi^{3+} und andere quantitativ als Sulfide ab, wobei die entsprechende Menge Cd^{2+} in Lösung geht. Dies gilt für frisch gefälltes und feuchtes wie auch durch langes Trocknen gealtertes CdS. Pb^{2+}-Ionen werden durch CdS nur in geringem Maße, unter bestimmten Bedingungen gar nicht gefällt*. Deshalb hält eine durch Auftragen einer CdS-Aufschlämmung mit dem Tuschpinsel erzielte, 1—2 cm breite Fällungszone die obengenannten Ionen als Sulfide zurück, und es tritt nur Blei und Cadmium hindurch. Die freiwerdenden Cd^{2+}-Ionen bleiben jedoch im Gegensatz zum Blei über die Papierlänge verteilt, so daß das Blei mit Ammoniumsulfid als schwarzer oder brauner Fleck nachweisbar ist. Der Versuch wird, wie früher beschrieben[1], im Reagensglas ausgeführt und erlaubt bei einer durchschnittlichen Laufzeit von 4 Std den Nachweis des Bleis bei Grenzverhältnissen, die bei normaler Chromatographie starke Überlappungen hervorrufen würden. Die Grenzverhältnisse betragen beim Nachweis von 20 μg Blei

$$Pb^{2+}:Hg^{2+}:Ag^{+}:Cu^{2+}:Bi^{3+} = 1:1000:750:150:30.$$

Arbeitsvorschrift. Auf Filtrierpapier (Whatman Nr. 1), das eine Cadmiumsulfidzone aufweist, wird unterhalb derselben die Probelösung, die die Metallnitrate enthält, mit einer Pipette in einer möglichst schmalen Zone über die ganze Papierbreite unter wiederholtem Trocknen mit einem nicht zu heißen Luftstrom aufgetragen. Vermittels eines geschlitzten Korkes befestigt man das Papier so in einem

* Hierüber wird berichtet werden.

Reagensglas, daß das unterste Ende des Papiers in das Laufmittel taucht. Das Papier soll die Glaswand hierbei nicht berühren. Nach einer Laufzeit von 4—5 Std wird das Papier mit warmer Luft getrocknet und mit $(NH_4)_2S$-Lösung besprüht. Hellbraune bis fast schwarze Flecken von PbS sind in trockenem Zustand (Warmluft) zu beurteilen. Sie liegen in wechselnder Höhe über dem oberen Rand der CdS-Zone (2—4 cm).

Cadmiumsulfid-Papier. Man fällt Cadmiumsulfid aus Cadmiumchloridlösung mit H_2S, wäscht 4—5mal unter Aufschlämmen mit Wasser und bewahrt als Paste verschlossen auf. Man benutzt einen dünnen, wäßrigen, in der Reibschale bereiteten Brei des Sulfides zum Auftragen mit dem Tuschpinsel auf das Papier in einer 1,5—2 cm breiten Zone, etwa 4 cm vom unteren Rand entfernt. Es werden beide Seiten des Papiers bestrichen und mit Warmluft getrocknet. Das so bereitete Papier wird verschlossen aufbewahrt.

Laufmittel. In einem Gemisch von 50 ml sek. Isopropanol (Merck 995), 45 ml Wasser und 1 ml Eisessig p. a. löst man 5 g Ammoniumacetat p. a.

Zusammenfassung

Eine mit dem Pinsel auf das Papier aufgetragene CdS-Zone fällt die Ionen Hg^{2+}, Hg^{+}, Ag^{+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, jedoch nicht Pb^{2+}. Das Blei wird nach Durchwandern der Zone mit Ammoniumsulfid nachgewiesen. Es können 20 μg Blei neben 20 mg Hg^{2+}, 3 mg Cu^{2+}, 15 mg Ag^{+} und 0,6 mg Bi^{3+} erkannt werden, wenn man die Chromatographie im Reagensglas durchführt.

Herrn Professor Dr. Glemser danke ich für die Unterstützung der Arbeit durch Institutsmittel.

Literatur

[1] Ziegler, M., u. H. Winkler: diese Z. **166**, 241 (1959).

Dr. M. Ziegler, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen, Hospitalstraße 8—10

Alagappa Chettiar College of Technology, University of Madras, Guindy, Madras-25 (India)

Simultaneous Determination of Dichromate and Cupric Ions

By

B. K. Sadananda Rao and G. S. Laddha

(Received December 16, 1959)

Various methods for the estimation of oxidising agents in the presence of copper have been reported in the literature[3,4,13]. The present authors propose a simple and rapid method for the determination of both dichromate and cupric ions in the same solution using titanous chloride as the reducing agent. Titanous chloride reacts first with dichromate ion and then with the cupric ion. Previous workers have investigated the

titration of dichromate with titanous salt[1,2,6,7,9]. RHEAD[10] estimated copper by means of titanous chloride. He added a few drops of ferrous and sufficient thiocyanate to the sulphuric acid solution of copper sulphate. The cupric salt, in the presence of excess thiocyanate, oxidised the ferrous salt giving a red colouration. The red colour persisted until all the copper was reduced and precipitated as cuprous thiocyanate. At the end, the ferric salt was reduced by the titanous, changing the colour from red to white. Others[5,8,14–17] also have studied the cupric-titanous titration.

Experimental

Reagents

Titanous Chloride. Approximately 0.1 N titanous chloride was prepared in 1 N hydrochloric acid and stored in an apparatus illustrated by SCOTT[13]. About 120 ml of 13% titanous chloride (suitable for analysis) and 90 ml of concentrated hydrochloric acid were used per litre.

Ferrous Ammonium Sulphate Solution, A. R., 0.1 N in 2 N sulphuric acid. Any ferric in the solution was reduced by titration with titanous chloride in the presence of a little thiocyanate.

Diphenylamine Indicator, 0.005 m. 1.69 g of diphenylamine per litre of concentrated sulphuric acid.

Other Reagents. Exactly 0.1 N potassium dichromate solution A. R. approximately 0.1 N copper sulphate solution A. R.; 10% aqueous potassium thiocyanate solution, pure, Merck; sulphuric acid, A. R., 1:1.

Procedure

Pipette an aliquot portion of the mixture into a 350 ml conical flask, add 15 to 20 ml of (1:1) sulphuric acid followed by about 40 ml of distilled water. Add a pinch of sodium bicarbonate and titrate immediately with the titanous chloride. Add 0.2 ml of indicator a few ml before the anticipated end point. Continue the titration until the violet colour is discharged. Then add 10 ml of the thiocyanate solution and a few drops of the ferrous solution. After the addition of a pinch of bicarbonate, again titrate the solution until the red colour due to the ferric changes to a greenish tinge. Standardise the titanous solution both with respect to total titanous and iron and also to titanous only. The first strength is used for calculating the amount of dichromate and the second for calculating that of copper.

Discussion of Results

Normal supplies of titanous solutions contain ferrous iron as an impurity. The normality N_{t+f} of the solution when both the reducing agents are active is determined by titration with standard dichromate using diphenylamine indicator near the end point. The reaction near the end is slow, reversal to light purple colour occuring when the end point has not quite been reached[9]. The authors find that the end point can be approached rapidly without reversal of colour if one or two drops of 2% ammonium molybdate are added to the dichromate solution. However, when dichromate is in admixture with copper, the reaction at the end is smooth. A positive indicator correction of 0.21 ml[11] of 0.1 N solution is

applied. The normality N_t of only the titanous portion of the solution is determined by titration with dichromate through the medium of ferrous ammonium sulphate as recommended by Lamond[7].

A survey of the literature revealed that the conditions for the estimation of copper by means of titanous chloride have not been fully worked out. According to Rhead[10], variation of the quantities of thiocyanate, acid and water used has no effect on the final titre. Tomíček[11] states that if more than the theoretical amount (required to precipitate copper as cuprous thiocyanate) of thiocyanate is added, too little titanous is consumed, the error rising enormously with increasing thiocyanate concentration.

Table 1. *Effect of Acidity at Constant Volume in Cupric-Titanous Titration*
Volume at end of titration was maintained at 100 ml; copper added 170.2 mg

Sulphuric acid strength N	Copper found mg	Recovery %
0.5	168.7	99.1
1	170.0	99.9
2	169.7	99.7
3	169.2	99.4
4	168.8	99.1

Contrary to the observation of Rhead[10] the authors found that the acidity and volume of the solution being titrated do have an effect on the course of the titration. Tables 1 and 2 show that one has to maintain an optimum acidity and volume. In Table 1, the acidity was varied, maintaining the final volume at about 100 ml. At this volume, the acidity

Table 2. *Effect of Acidity and Volume in Cupric-Titanous Titration*
Copper added 170.2 mg

Sulphuric acid strength N	Volume at end of titration ml	Copper found mg	Recovery %
1.2	125	169.6	99.6
1.4	140	163.2	95.9
1.3	150	145.6	85.6
1.9	160	169.8	99.8
2.5	160	169.6	99.6
3.1	160	169.8	99.8
3.7	160	169.3	99.5
1.1	175	140.1	82.3

should be between 1 N and 3 N. Otherwise, the titre value is low. A premature decolourisation occurs, the red colour returning slowly. If the volume is increased to about 150 ml the minimum acidity is different i.e., not lower than 2N. Contrary to the observation of Tomíček but in agreement with that of Rhead, the authors found that the variation of the amount of thiocyanate added within wide limits had no appreciable

effect on the titre. In a number of titrations, the volume of thiocyanate added was varied from 10 ml to 50 ml maintaining the acidity and final volume constant. No appreciable change in titre value was observed. The larger the amount of thiocyanate added, the sharper is the end point. On the addition of thiocyanate to the cupric solution prior to the titration, brown particles of cupric thiocyanate are formed especially if the volume of solution is low. This, however, does not interfere since the cupric thiocyanate precipitate disappears slowly as the titration progresses.

Table 3. *Determination of Dichromate and Copper in Mixture*

Dichromate added mg	Dichromate found mg	Error %	Copper added mg	Copper found mg	Error %
90	90	nil	68.0	67.7	− 0.5
90	90	nil	102.0	102.4	+ 0.4
90	90	nil	170.1	170.4	+ 0.2
36	35.9	− 0.3	170.1	169.9	− 0.1
54	53.8	− 0.3	204.1	204.3	+ 0.1
36	35.9	− 0.3	136.0	136.0	nil
108	108.2	+ 0.2	102.0	102.5	+ 0.4
108	108.1	+ 0.0	204.1	204.3	+ 0.1
90	90	nil	138.4	139.0	+ 0.4
36	35.9	− 0.4	166.1	166.9	+ 0.5

Stock solutions of exactly 0.1 N potassium dichromate and approximately 0.1 N copper sulphate were prepared. The copper sulphate solution was standardised iodometrically. Measured volumes of the two solutions were mixed together, 15 to 20 ml of sulphuric acid were added, and titrated against titanous chloride as described previously. During these runs, a stream of carbon dioxide was maintained throughout the titration. However, it was found that no appreciable error is produced if the titrations are done rapidly after the addition of a pinch of bicarbonate. The quantities of dichromate and copper were calculated from the respective titre values of titanous chloride. Results are shown in Table 3.

Summary

The stage-wise reaction of titanous chloride with a mixture of dichromate and cupric copper is used as the basis of a rapid method for the determination of the individual components of the mixture cited. Diphenylamine is used as indicator for the first reaction while a few drops of ferrous solution in the presence of excess thiocyanate serve as indicator for the second reaction.

Acknowledgement. The authors wish to thank the Government of India for the award of a Scholarship for carrying out this Investigation.

References

[1] Butts, P. G., W. J. Meikle, J. Shovers, D. L. Kouba and W. W. Becker: Analyt. Chemistry **20**, 947 (1948). — [2] Hendrixson, W. S., and L. M. Verbeck: J. Amer. chem. Soc. **44**, 2382 (1922); cf. Z. analyt. Chem. **65**, 142 (1924/25). — [3] Hume, D. N., and I. M. Kolthoff: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 103 (1944); cf. Z. analyt. Chem. **129**, 294 (1949). — [4] Kapur, P. L., and M. R. Verma: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 338 (1941); cf. Z. analyt. Chem. **129**, 294 (1949). — [5] Kolthoff, I. M.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas. **43**, 816 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **68**, 378 (1926). — [6] Kolthoff, I. M., and O. Tomíček: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **43**, 775 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **68**, 378 (1926). — [7] Lamond, J. J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 217 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 52 (1955). — [8] Mach, F., and P. Lederle: Landwirtsch. Versuchsstat. **84**, 129 (1915); **90**, 191 (1917); cf. Z. analyt. Chem. **56**, 69 (1917); **58**, 375 (1919). — [9] Pierson, R. H., and E. St. Clair Gantz: Analyt. Chemistry **26**, 1809 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 144 (1955/56). — [10] Rhead, E. L.: J. Soc. chem. Ind. (London) **89**, 1491 (1906); cf. Z. analyt. Chem. **58**, 138 (1919). — [11] Sarver, L. A., and I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **53**, 2906 (1931); cf. Z. analyt. Chem. **93**, 366 (1933). — [12] Scott, W. W., and N. H. Furman: Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. 1, p. 480. D. Van Nostrand Co., New York, 1944. — [13] Swift, E. H., and T. S. Lee: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 466 (1942); cf. Z. analyt. Chem. **129**, 295 (1949). — [14] Thornton, W. M., jr.: J. Amer. chem. Soc. **44**, 998 (1922); cf. Z. analyt. Chem. **65**, 201 (1924/25). — [15] Tomíček, O.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **43**, 798 (1924). — [16] Willard, H. H., and F. Fenwick: J. Amer. chem. Soc. **45**, 933 (1923); cf. Z. analyt. Chem. **68**, 247 (1926). — [17] Zintl, E., and H. Wattenberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3366 (1922); cf. Z. analyt. Chem. **63**, 103 (1923).

Dr. G. S. Laddha, Alagappa Chettiar College of Technology, University of Madras, Guindy, Madras 25 (India)

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

Flammenphotometrische Bestimmung geringer Natriumgehalte in Aluminiummetall

Von

K. H. Neeb*

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 24. Dezember 1959)

Die flammenphotometrische Na-Bestimmung in Aluminium durch direkte Emissionsmessung der Probelösung stößt bei Gehalten in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-3}\,\%$ und darunter auf erhebliche Schwierigkeiten. Die hohen Al-Konzentrationen dieser Lösungen wirken sich ungünstig auf die Erfassung der geringen Na-Mengen aus, einmal durch den negativen Einfluß auf die Na-Emission[2,3], zum anderen durch die Bildung eines starken, kontinuierlichen Flammenuntergrundes. Die

* Erweiterte Fassung eines Vortrages, gehalten am VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale in Luzern.

Abb. 1 zeigt den emissionsvermindernden Einfluß steigender Al-Konzentrationen und macht den bei hohen Al:Na-Verhältnissen auftretenden Empfindlichkeitsverlust deutlich.

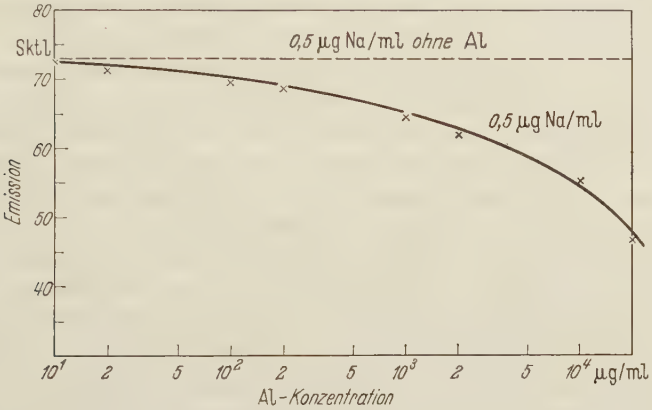


Abb. 1. Einfluß der Al-Konzentration auf die Na-Emission (Na 589 nm)

In der Abb. 2 ist das Flammenspektrum einer weitgehend von Na befreiten Lösung von 30 mg Al/ml (durchbrochene Kurve) der Emission einer Al-Probe mit $1{,}4 \cdot 10^{-3}\,\%$ Na (ausgezogene Kurve), ebenfalls in einer Konzentration von 30 mg Al/ml, gegenübergestellt. Die Na-Linie

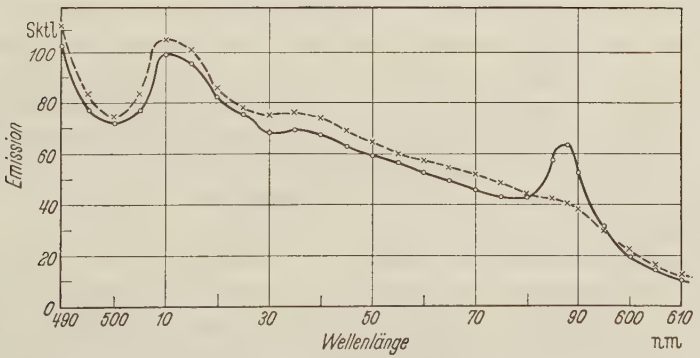


Abb. 2. Flammenspektrum von zwei verschieden reinen Aluminiumproben

589 nm sitzt hier auf einem relativ hohen, nach größeren Wellenlängen hin abfallenden Untergrund, der die Erfassung von Na-Mengen unter $1 \cdot 10^{-3}\,\%$ stark stört.

Eine Verbesserung dieser Verhältnisse etwa durch Erhöhung der Einwaage verbietet sich von vornherein durch die begrenzte Löslichkeit von $AlCl_3$ in verdünnten Säuren.

Am einfachsten läßt sich eine Erhöhung der Bestimmungsempfindlichkeit durch eine vorangehende Abtrennung der geringen Natriummengen

von der Al-Matrix erreichen. Mit den üblichen analytischen Trennoperationen wird jedoch entweder keine ausreichende Trennung erzielt, oder aber es werden größere Mengen an schwer zu reinigenden Reagentien benötigt.

Besonders von Natrium leicht zu reinigen sind niedrig siedende organische Substanzen, die meist durch einfache Destillation aus einer Quarzapparatur in genügend hoher Reinheit erhalten werden können. Zu diesen Substanzen gehören die niederen Halogenalkyle, die sich in einer schon seit längerem bekannten, zuerst von Grosse u. Mavity[1] beschriebenen Reaktion mit metallischem Aluminium zu destillierbaren metallorganischen Verbindungen umsetzen.

Diese Reaktion ist leicht durchführbar, wenn man in einem mit Rückflußkühler versehenen Quarzkölbchen zu der Al-Probe, die zweckmäßig in Form von Spänen vorliegt, in Anwesenheit von einigen Platinschnitzeln etwa das Doppelte der stöchiometrischen Menge an gereinigtem Äthylbromid sowie einige Tropfen vorher ebenfalls destilliertes Brom gibt. Durch leichtes Erwärmen wird die Reaktion in Gang gebracht, wobei nach kurzer Zeit ein feiner Niederschlag von $AlBr_3$ auftritt, der später wieder in Lösung geht. Nach einigen Stunden Stehen bei Raumtemperatur, am besten über Nacht, ist das Metall gelöst; die Lösung ist bei reinen Al-Proben farblos, höhere Fe-Gehalte bewirken eine leichte Gelbfärbung.

Obgleich die Al-organische Verbindung unzersetzt unter Normaldruck destilliert werden kann (KP_{760} 220° C), ist die Destillation im Vakuum vorzuziehen; bei 8—10 Torr liegt der Siedepunkt bei 112—116° C. Bei einer entsprechenden Absicherung gegen zersetzende Feuchtigkeit, am besten durch $Mg(ClO_4)_2$-Röhrchen, läßt sich ohne weiteres eine Wasserstrahlpumpe verwenden. Destilliert wird nach Vertauschen des Rückflußkühlers gegen einen kurzen Luftkühler mit fächelnder Bunsenflamme, da sich so am leichtesten die notwendige Wärmezufuhr regulieren läßt. Bei entsprechender Vorsicht kann die Destillation ohne nennenswerte Entwicklung von Dampfblasen und ohne merkliches Verspritzen durchgeführt werden.

Der Destillationsrückstand besteht in der Hauptsache aus Al_2O_3, da primär oxydisch vorliegendes Aluminium nicht reagiert; daneben liegt noch durch geringfügige Zersetzung der Al-organischen Verbindung entstandenes $AlBr_3$ vor. Die zurückgebliebene Al-Menge beträgt etwa 10 bis 20 mg. Außerdem findet sich hier das Natrium, das unter den Versuchsbedingungen zu nicht destillierbaren Verbindungen (Na-Alkyl, Na-Bromid) umgesetzt wird, sowie einige andere Verunreinigungen wie Ca, Cu und Fe, so daß sich die Möglichkeit weiterer Trennungen anbietet.

Zur flammenphotometrischen Natriumbestimmung wird der Destillationsrückstand in einer abgemessenen Menge verdünnter Salzsäure gelöst und durch kurzes Erwärmen der Rest an flüchtigen organischen Zersetzungsprodukten ausgetrieben. Die Lösung kann dann ohne weitere Vorbereitung versprüht werden. Da der im Destillationsrückstand

verbleibende Al-Rest ziemlich gut konstant ist, genügt es, zur Korrektur des Al-Einflusses auf die Na-Emission die Meßwerte auf eine in Anwesenheit einer mittleren Al-Menge (etwa 3 mg/ml) aufgestellte Eichkurve zu beziehen. Entscheidend für die Verwendbarkeit dieses Verfahrens zur flammenphotometrischen Na-Bestimmung in Aluminium ist neben der ausreichenden Al-Abreicherung die Frage, ob die vorliegenden geringen Na-Mengen quantitativ im Destillationsrückstand verbleiben. Zur Nachprüfung wurden zwei verschiedene, voneinander unabhängige Wege gewählt:

An Hand einiger Al-Proben, die Na zu mehr als $1 \cdot 10^{-3}$ % enthielten, wurden die Ergebnisse der hier noch möglichen direkten Bestimmung mit der nach der vorgeschlagenen Al-Abtrennung durchgeführten Bestimmung verglichen. Bei der direkten flammenphotometrischen Bestimmung aus der Probenlösung wurde die Untergrundemission nach der Basislinien-Methode durch Messung bei 570 und 610 nm ermittelt. Die Übereinstimmung zwischen den auf beiden Wegen erhaltenen Ergebnissen, die in Tab. 1 zusammengestellt sind, ist durchaus zufriedenstellend. Sie zeigt, daß Na-Verluste bei dieser Abtrennungsmethode nicht zu befürchten sind.

Tabelle 1. *Vergleich der nach verschiedenen Methoden gefundenen Na-Gehalte*

Probe	Gefunden ppm Na		Probe	Gefunden ppm Na	
	Direkte Bestimmung	Bestimmung nach Abtrennung		Direkte Bestimmung	Bestimmung nach Abtrennung
1	198	200	3	55	57
2	14	15	4	18	18

Ergebnisse der radiochemischen Überprüfung des Na-Verhaltens

Probe	Gefunden Prozent der vorgegebenen Menge im				
	Rückstand	Destillations-Kühler	Rückfluß-Kühler	Destillat C_2H_5Br	Destillat Al-Verbindung
1	98,8	2,1	0,1	< 0,05	< 0,05
2	98,5	1,4	< 0,05	< 0,05	< 0,05
3	99,3	0,6	< 0,05	< 0,05	0,1
4	98,5	0,6	0,1	< 0,05	0,1

Dieser bei relativ hohen Na-Gehalten erhaltene Befund wird ergänzt durch eine zweite Versuchsreihe mit Gehalten um $1 \cdot 10^{-4}$ %, bei denen der Verbleib des Na unter Verwendung des radioaktiven Nuklids ^{22}Na untersucht wurde. Mehr als 98,5 % des vorgegebenen Natriums konnten in jedem Fall im Destillationsrückstand wiedergefunden werden. Die restlichen Na-Mengen fanden sich im vorderen Teil des Destillationskühlers, was eher auf geringes Spritzen während der Destillation als auf ein Mitdestillieren der geringen Na-Mengen schließen läßt. Im einzelnen sind die Ergebnisse ebenfalls in Tab. 1 zusammengestellt.

Abb. 3 bringt eine Gegenüberstellung zweier Emissionsspektren: Kurve 1 ist das Spektrum einer Lösung von 30 mg Al/ml mit $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ % Na, Kurve 2 das Spektrum eines Destillationsrückstandes der gleichen Al-Probe; wegen der starken Emission mußte hier die Lösung auf das Doppelte des sonst üblichen Volumens von 5 ml verdünnt werden.

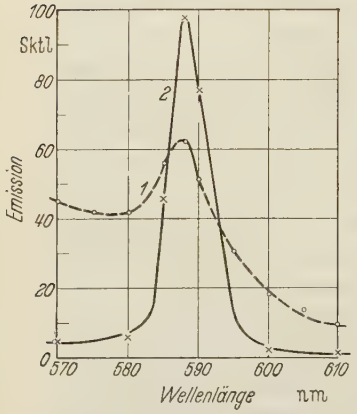


Abb. 3. Vergleich der Na-Emission bei direkter Bestimmung (*1*) und bei Bestimmung nach Al-Abreicherung (*2*)

Die untere Bestimmungsgrenze dieses Verfahrens liegt für Al-Einwaagen von 2 g bei etwa $1 \cdot 10^{-5}$ %; der mittlere relative Bestimmungsfehler beträgt hier ± 10 %, bei Na-Gehalten um 10^{-3} bis 10^{-4} % etwa ± 5 %. Die Gefahr der Einschleppung störender Na-Mengen ist bei entsprechender Vorbehandlung der Quarzgeräte und Reagentien ausgeschaltet: die Blindwerte liegen nicht über dem durch die Laborluft verursachten Wert, der etwa die Hälfte der oben erwähnten Bestimmungsgrenze ausmacht.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse einiger Na-Bestimmungen in Al-Proben verschiedenen Reinheitsgrades zusammengestellt. Auch bei stark verschiedenen Einwaagen stimmen die Parallelwerte befriedigend überein.

Tabelle 2

Ergebnisse flammenphotometrischer Na-Bestimmungen nach Al-Abreicherung

Probe		Einwaage mg	Na gefunden µg	Na gefunden ppm
Hütten-Al	1	295	$3{,}2_0$	11,0
		350	$3{,}8_0$	11,0
	2	1143	$5{,}0_0$	4,4
		722	$2{,}7_5$	3,8
Rein-Al	1	990	$1{,}4_0$	1,4
		643	$1{,}0_5$	1,6
	2	354	$0{,}2_0$	$0{,}5_6$
	3	413	$0{,}2_5$	$0{,}6_1$
	4	927	$0{,}4_0$	$0{,}4_3$
	5	1057	$0{,}6_0$	$0{,}5_7$
Organometallisch raffiniertes Al	1	897	$0{,}1_3$	$0{,}1_4$
	2	516	$0{,}1_8$	$0{,}3_4$
	3	806	$0{,}1_0$	$0{,}1_2$

Nach dem hier beschriebenen Abtrennungsverfahren lassen sich auch geringe Calciummengen quantitativ isolieren und der flammenphotometrischen Bestimmung zugänglich machen. Die Nachprüfung der

Destillation wurde hier unter Verwendung des radioaktiven Nuklids ^{45}Ca durchgeführt und zeigte, daß mindestens 98% der vorliegenden Menge im Destillationsrückstand verbleiben. Der salzsauren Lösung des Rückstandes wird vor der Bestimmung zur Erhöhung der Empfindlichkeit ein Fünftel ihres Volumens an Aceton zugesetzt und zur Zurückdrängung des Al-Einflusses eine Strontiumkonzentration von 400 μg/ml eingestellt[4]. Die Bestimmungsempfindlichkeit beträgt bei einer Einwaage von 2 g etwa $5 \cdot 10^{-4}$%, die Genauigkeit liegt hier bei etwa ± 10%.

Zusammenfassung

Zur Verbesserung der Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Bestimmung geringer Na-Gehalte in Aluminiummetall, insbesondere zur Ausschaltung des störenden Al-Flammenuntergrundes, wird ein neuartiges Abtrennungsverfahren herangezogen: Aluminium wird durch die an sich bekannte Reaktion mit Äthylbromid zu Dialuminiumtriäthyltribromid umgesetzt, das sich im Vakuum leicht abdestillieren läßt. Nach Lösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure wird die flammenphotometrische Na-Bestimmung in üblicher Weise vorgenommen. Bei einer Einwaage von 2 g Al beträgt die untere Bestimmungsgrenze etwa $5 \cdot 10^{-6}$% mit einem mittleren Fehler von ± 10%.

Herrn Dr. R. Dötzer und Herrn Dr. W. Gebauhr, Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, möchte ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen danken.

Literatur

[1] v. Grosse, A., u. J. M. Mavity: J. org. Chemistry **5**, 106 (1940). — [2] Herrmann, R.: Flammenphotometrie, S. 221. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1956. — [3] Hourigan, H. F., u. J. W. Robinson: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 179 (1955); vgl. diese Z. **150**, 461 (1956). — [4] Schuhknecht, W., u. H. Schinkel: diese Z. **162**, 266 (1958).

Dr. K. H. Neeb, Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen, Werner-von-Siemensstr. 50

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Komplexometrische Bestimmung von Aluminium- und Bleiionen in Anwesenheit von Variaminblau als Indicator

Von

L. Erdey und L. Pólos

(Eingegangen am 19. Januar 1960)

Ein Verfahren zur direkten komplexometrischen Bestimmung der Aluminiumionen hat M. Theis[9] ausgearbeitet. Die Bestimmung wird in heißer Lösung in schwach saurem Medium (p_H 4) gegen Chromazurol-S

als Indicator durchgeführt. Ein Nachteil der direkten Bestimmung besteht darin, daß die Reaktion zwischen Aluminiumionen und Natriumäthylendiamintetraacetat (Na_2-ÄDTA) nicht augenblicklich verläuft[4], weshalb die Titration in heißer Lösung und tropfenweise durchzuführen ist. Wegen der starken Hydrolyse der Aluminiumionen muß man in saurem Medium titrieren. Aluminiumionen bilden nämlich einen stabilen Hydroxokomplex, welcher mit Na_2-ÄDTA nur schwer reagiert. Viel genauere Ergebnisse kann man durch indirekte Bestimmung erzielen. Man versetzt die zu titrierende Aluminiumlösung mit bekannter, überschüssiger Menge Na_2-ÄDTA-Maßlösung und titriert den Überschuß mit einer geeigneten Maßlösung, z. B. mit Eisen(III)-chlorid-[7], Thorium-(IV)-nitrat[8]-, Quecksilber(II)-nitrat-[2], Zink- oder Kupfersulfat-[6] maßlösung zurück. Wänninen u. Ringbom[10] haben die Theorie der indirekten Bestimmung der Aluminiumionen eingehend studiert.

Die komplexometrische Titration der Bleiionen läßt sich genauer auf direktem[5] als auf indirektem[1] Wege durchführen. Bei der direkten Bestimmung sind, um die Hydratation des Bleisalzes zu verhindern, Hilfskomplexbildner anzuwenden.

Die Selektivität der komplexometrischen Bestimmungen kann man durch Anwendung von geeigneten spezifischen Indicatoren erhöhen. In einer früheren Mitteilung[3] berichteten wir über die Bestimmung von Blei-, Zink- und Cadmiumionen in Anwesenheit des Indicatorsystems Kaliumhexacyanoferrat(III)-Kaliumhexacyanoferrat(II)-Variaminblau. Diese Endpunktsindikation hat bei direkten Bestimmungen den Nachteil, daß die zu bestimmenden Metallionen mit den Hexacyanoferrat(II)-ionen einen Niederschlag bilden und das im Niederschlag gebundene Metallion mit der Na_2-ÄDTA-Lösung nur langsam reagiert. Deswegen muß man gegen Ende der Bestimmung entweder langsam titrieren oder die Lösung gelinde erwärmen. Bei den im folgenden zu beschreibenden indirekten Bestimmungen zeigt sich dieser Nachteil nicht, da in diesem Falle der von Metallionen und Hexacyanoferrat(II)-ionen gebildete Niederschlag erst am Ende der Titration ausfällt. Beim ersten Tropfen an überschüssigem Metallion erhöht sich die relative Konzentration der Hexacyanoferrat(III)-ionen in der Lösung und das Redoxpotential der Lösung verschiebt sich sprunghaft nach positiveren Werten. Infolgedessen zeigt der Indicator seine violette Oxydationsfarbe.

Experimentelles

Verwendete Lösungen

0,05 m Aluminiumchloridlösung. 1,3490 g 99,99%iges metallisches Aluminium wurden in 1:1 verdünnter Salzsäure gelöst und sodann mit Wasser auf 1 l verdünnt. Der Titer der Lösung wurde in Form von Aluminiumoxyd gravimetrisch kontrolliert.

0,05 m Bleinitratlösung. Die Lösung von 10,3605 g Blei p.a. in Salpetersäure wurde mit Wasser auf 1 l verdünnt. Der Titer der Lösung wurde in Form von Bleisulfat gravimetrisch bestimmt.

1,0 m Natriumacetat-Essigsäure-Puffergemisch (p_H 5). 95,93 g kristallines Natriumacetat wurden in 295 ml 1 m Essigsäurelösung gelöst und sodann das Gemisch mit Wasser auf 1 l verdünnt.

Festes Indicatorgemisch. 50 g Natriumchlorid wurden in kleinen Anteilen in einem Porzellanmörser mit 0,2 g Variaminblau B-Indicator, 0,422 g kristallinem $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ und 0,082 g $K_3Fe(CN)_6$ gründlich verrieben. Von diesem verdünnten, festen Indicatorgemisch wurden für eine Titration etwa 0,2 g gebraucht. Die Anwendung des festen Indicatorgemisches ist sehr vorteilhaft, da das Gemisch im Gegensatz zur Lösung stabil ist.

Gemisch von Kaliumhexacyanoferrat(II)-Kaliumhexacyanoferrat(III) siehe [3].

Arbeitsvorschrift

In einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben wägt man die 6—60 mg Aluminium oder 20—500 mg Blei enthaltende Lösung ein. Je nach Menge des zu bestimmenden Metalls versetzt man die Lösung mit 20—100 ml 0,05 m Na_2-ÄDTA-Lösung und mit 10 ml Acetat-Essigsäurepuffer (p_H 5). Bei der Bestimmung von Aluminiumionen hält man die Lösung 3—4 min auf Siedetemperatur, wonach man sie im fließenden Wasser auf Zimmertemperatur abkühlt. Man versetzt dann mit 0,2 g

Tabelle 1. *Titration von Aluminium*

Angewandt 0,05 m $AlCl_3$-Lösung ml	Zugefügte 0,05 m ÄDTA-Lösung ml	Verbrauch an 0,05 m $ZnSO_4$-Lösung ml	Gefunden 0,05 m $AlCl_3$-Lösung ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert	
					ml	%
		24,85	4,98			
5,00	29,83	24,84	4,99	4,99	— 0,01	— 0,2
		24,82	5,01			
		19,80	10,03			
10,06	29,83	19,78	10,05	10,04	— 0,02	— 0,2
		19,79	10,04			
		9,83	20,00			
20,00	29,83	9,85	19,98	20,00	± 0,0	± 0,0
		9,82	20,01			
		19,58	30,07			
30,04	49,65	19,63	30,02	30,04	± 0,0	± 0,0
		19,62	30,03			

festem Indicatorgemisch (oder mit 1—2 Tropfen $K_4Fe(CN)_6$-$K_3Fe(CN)_6$-Gemisch und 2—3 Tropfen Variaminblau B-Indicatorlösung) und titriert mit 0,05 m Zinksulfatmaßlösung bis zum Erscheinen der violetten Farbe. Die Menge der Aluminium- bzw. Bleiionen ergibt sich aus der Differenz der Volumina der zugesetzten Na_2-ÄDTA-Lösung und der zur Rücktitration verbrauchten $ZnSO_4$-Lösung. 1 ml 0,05 m Na_2-ÄDTA-Lösung entspricht 1,35 mg Aluminium bzw. 10,36 mg Blei.

Bemerkung. Bei der Bestimmung von Bleiionen unterbleibt das Erwärmen der Lösung, da die Bildung des Na_2-ÄDTA-Bleikomplexes augenblicklich erfolgt.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wogen wir je 26,98 mg Aluminium und je 207,20 mg Blei zu den einzelnen Bestimmungen ein. Als Mittelwert von 11 Bestimmungen erhielten wir in beiden Fällen den Sollwert. Die Standardabweichung ergab sich bei der Bestimmung der

Tabelle 2. *Titration von Blei*

Angewandt 0,05 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung ml	Zugefügte 0,05 m ÄDTA-Lösung ml	Verbrauch an 0,05 m $ZnSO_4$-Lösung ml	Gefunden 0,05 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert %
		10,00	4,94			
4,95	14,94	9,98	4,96	14,95	+ 0,01	+ 0,2
		10,00	4,94			
		5,07	9,87			
9,90	14,94	5,06	9,88	9,89	— 0,01	— 0,1
		5,02	9,92			
		15,27	14,77			
14,79	30,04	15,28	14,76	14,77	— 0,02	— 0,1
		15,25	14,79			
		10,29	19,75			
19,80	30,04	10,27	19,77	19,77	— 0,03	— 0,1
		10,25	19,79			
		15,49	49,45			
49,50	64,94	15,45	49,49	49,48	— 0,02	— 0,04
		15,44	49,59			

Aluminiumionen zu ± 0,013 ml und bei der Bestimmung der Bleiionen zu ± 0,033 ml. Wie die Tab. 1 und 2 zeigen, liefert die Bestimmung von 6,7—40 mg Al bzw. 5—50 mg Pb sehr genaue Werte.

Praktische Anwendung der Methode

Das Verfahren läßt sich vorteilhaft anwenden, wenn Aluminium bzw. Blei neben Alkali- und Erdalkalimetallen zu bestimmen sind. Sogar ein hundertfacher Überschuß an Alkali- und Erdalkalimetallen stört die Titrationen nicht. Das Verfahren ist auch zur *Bleibestimmung in Bleilegierungen* gut brauchbar. Das Blei wird zunächst in Form von Bleisulfat abgetrennt:

Man verdampft die zu untersuchende Lösung mit Schwefelsäure 2mal bis zum Rauchen und wäscht dann das Bleisulfat durch Dekantieren derart, daß der Hauptteil des Niederschlages im Kolben zurückbleibt. Das auf das Filterpapier gelangte Bleisulfat wird mit heißem Wasser in den Kolben zurückgespült. Die niederschlaghaltige Lösung wird sodann mit 40 ml 0,5 m Natriumcarbonatlösung versetzt und 20—30 min auf dem Wasserbade erwärmt. Schließlich wird der Niederschlag mit Wasser dekantiert und nach dem Waschen in wenig Essigsäure gelöst. Der Essigsäureüberschuß wird durch Zugabe von wenig Natriumhydroxydlösung neutralisiert. Nach Zugabe der Puffer- und Na_2-ÄDTA-Lösung sowie des Indicators erfolgt die Titration.

Zusammenfassung

Es wird eine indirekte komplexometrische Titrationsmethode zur Bestimmung von Aluminium- und Bleiionen beschrieben, die unter Anwendung von Variaminblau B als Redoxindicator bei p_H 5 genaue Werte liefert. Mg-, Ba-, Sr-, Ca- sowie Alkalimetallionen stören die Bestimmung nicht.

Literatur

[1] BIEDERMANN, W., u. G. SCHWARZENBACH: Chimia (Zürich) **2**, 1 (1948). — [2] ERDEY, L., É. BÁNYAI u. É. GERE: im Druck. — [3] ERDEY, L., u. L. PÓLOS: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 458 (1957); vgl. diese Z. **163**, 376 (1958). — [4] FLASCHKA, H.: Fortschr. chem. Forsch. **3**, 274 (1955). — [5] FLASCHKA, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 315 (1952); vgl. diese Z. **138**, 272 (1953). — [6] JOHANNSEN, W., E. BOBOWSKI u. P. WEHBER: Metall **10**, 211 (1956); vgl. diese Z. **152**, 280 (1956). — [7] PŘIBIL, R., Z. KOUDELA u. B. MATYSKA: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 80 (1951); vgl. diese Z. **135**, 360 (1952). — [8] TER HAAR, K., u. J. BAZEN: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 23 (1954); vgl. diese Z. **142**, 457 (1954). — [9] THEIS, M.: diese Z. **144**, 106 (1955). — [10] WÄNNINEN, E., u. A. RINGBOM: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 308 (1955); vgl. diese Z. **148**, 211 (1955/56).

Prof. Dr. L. ERDEY, Budapest XI., Gellért-tér 4 (Ungarn)

Chemical Laboratory, Faculty of Science, University of Lisbon (Portugal)

The Complexometric Determination of Bromides and Bromates in the Presence of Each Other

By

ARTHUR DE SOUSA

(Received January 19, 1960)

Commercial bromides (KBr and NaBr) may contain bromates and vice versa, bromates may contain bromides together with other impurities which result from the oxidation or reduction processes during the preparation. It is therefore useful for industrial laboratories to have a rapid method for routine analysis of bromides and bromates in the presence of one another. This paper describes a complexometric method for the determination of both bromine compounds in a mixture.

The complexometric method is based on the procedure of FLASCHKA[1] and HUDITZ[2]. Bromide is precipitated as silver bromide and the precipitate dissolved in an ammoniacal solution of potassium tetracyanonickelate, $K_2Ni(CN)_4$. The following exchange reaction occurs in which two atoms of silver or bromide are equivalent to one atom of nickel; the nickel ion freed may be titrated to the murexide[4] end point:

$$2\,AgBr + Ni\,[(CN)_4]^{2-} \rightarrow 2\,[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+} + 2\,Br^-.$$

Bromates have to be reduced to bromides so as to be able to use the above reaction. This is done by treating the bromate-bromide solution by arsenious acid. According to the procedure of GOOCH and BLAKE[3] a tenth normal arsenious acid solution is employed and the excess is titrated with a 0.1 N iodine solution. The method of these authors has been modified for the purpose of the silver bromide precipitation.

As known, the normality of the arsenious acid solution as well as that of the iodine must be checked each time before use. This verification takes a certain time while the method outlined in this paper only needs a solution of about 5% of arsenious acid. The complexometric titration is easy and accurate. These are the advantages of the procedure described below.

Experimental

0.1 M EDTA solution (37.21 g of disodium ethylenediaminotetraacetate per liter); saturated water *solution of murexide* (ammonium purpurate) prepared fresh each day; *5% arsenious acid solution* prepared by dissolving 5 g of pure arsenious oxide in 500 ml of water containing 25 g of sodium bicarbonate. The solution is made to a volume of 1000 ml after complete dissolution of the arsenious oxide; *0.1 M potassium tetracyanoniccolate solution* prepared by titrating 0.1 mole of nickel sulfate in 500 ml of water made ammoniacal with 1 M KCN solution until murexide changes the colour of the solution from yellow to purple. Then dilute the solution to 1000 ml.

Procedure

Precipitation of Bromides only. The sample containing 1 g of the bromides and bromates is dissolved in water. The solution is made slightly acid with nitric acid and 5% silver nitrate added slowly with constant stirring until a slight excess is present. The mixture is now heated to boiling and the precipitate settled in the dark, then filtered through a Gooch crucible, and washed with 1% nitric acid and finally with pure water to remove the nitric acid.

The Gooch crucible is introduced into a beaker containing the ammoniacal solution of potassium tetracyanoniccolate. Stirring and warming up cautiously will help to dissolve the precipitate. If the precipitate has not dissolved completely, more $K_2Ni(CN)_4$ should be added and the warming continued till dissolution. The solution is then diluted to about 500 ml, the indicator is added and the titration is carried out slowly with a 0.1 M EDTA-solution till the colour of the solution changes from yellow to purple.

Reduction of Bromates and Precipitation of the Resulting Bromides. 1 g of the sample is dissolved in about 200 ml of cold water. An excess of 5% arsenious acid is added and the solution stirred. A few drops of nitric acid are added and then 5% silver nitrate in excess, stirring well. The mixture is heated to boiling and left to cool in the dark. It is then filtered through a Gooch crucible, washed with 1% nitric acid and then with water. As indicated above (precipitation of bromides only), the precipitate is dissolved in the ammoniacal potassium tetracyanoniccolate solution and then titrated to obtain the sum of the bromides.

Calculations. If N' represents the number of ml of the titrant for the total bromides and N the number of ml for the original bromides, N'—N gives the number of ml of EDTA solution required for the bromides obtained after reduction of the bromates. To obtain Br^- in mg multiply N by 15.9822 and BrO_3^- in mg is obtained by multiplying (N'-N) by 25.5816.

Results and Remarks

The method was experimented with artificially prepared mixtures of sodium bromide and sodium bromate, varying from 1 part of NaBr and 19 parts of $NaBrO_3$ to 19 parts of NaBr and 1 part of $NaBrO_3$. The results were good. The salts used were chemically pure. Soluble chlorine and iodine compounds interfere with the complexometric titration as they are also precipitated as silver halides. It is therefore recommended to make a test for such impurities and to have an idea of their percentage in the sample before analysis is made. Heavy metals if present may make the silver bromide precipitation difficult. The heavy metals may be removed by precipitation with ammonia, sodium hydroxide or carbonate and the bromide then determined in the filtrate.

Summary

A complexometric titration method is described for the determination of bromides and bromates in the presence of each other. Bromides are precipitated as silver bromide, the precipitate dissolved in a solution of potassium tetracyanoniccolate and the displaced nickel titrated by means of a EDTA solution. Bromine is determined indirectly: two atoms of bromine correspond to one of nickel. The bromates are reduced to bromides and the sum of the bromides are determined by the described method. The difference of burette readings gives the bromides obtained by reduction of bromates. The method gives good results with mixtures of bromides and bromates in the ratio of 1 : 20 and vice versa.

References

[1] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 21 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 203 (1954). — [2] Flaschka, H., and F. Huditz: Z. analyt. Chem. **137**, 104 (1952/53). — [3] Gooch, F. A., and J. C. Blake: Amer. J. Sci. **14**, 249 (1902). — [4] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1956, p. 34.

Dr. Arthur de Sousa, Chemical Laboratory, Faculty of Science, University of Lisbon (Portugal)

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität „C. I. Parhon“ Bukarest (Rumänien)

Neue mikrogravimetrische Methoden für die Bestimmung des Osmiums

Von

PETRU SPACU und CONSTANȚA GHEORGHIU

(Eingegangen am 20. Januar 1960)

In der Fachliteratur sind nur wenige Methoden für die mikrogravimetrische Bestimmung des Osmiums beschrieben. Die Wägung erfolgt meist in der Metallform. In einer kritischen, im Jahre 1953 erschienenen Übersicht[1] werden drei Fällungsreagentien berücksichtigt: Thionalid, Strychninsulfat und Phenyl-2-benzothiazol.

Die entsprechenden Niederschläge haben keine einheitliche Zusammensetzung, so daß ein direktes Wägen nicht möglich ist, sie werden daher zuletzt zu metallischem Osmium reduziert.

Zwei weitere Methoden beruhen auf der Bildung von flüchtigem, in Kalilauge absorbierbarem OsO_4. MUSIL u. PIETSCH[2] empfehlen das direkte Wägen des OsO_4 (F = 0,7482) und PAAL u. AMBERGER[3] fällen aus der Lösung mit Alkohol das Kaliumosmat aus, das nach dem Trocknen im Luftstrom als $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ (F = 0,5162) gewogen wird. WILSON u. BAYE[5] empfehlen als Fällungsreagens das 1,2,3-Benztriazol, das eine einheitliche Verbindung $Os(OH)_3 \cdot (C_6H_4NHN_2)_3$ bildet und als solche, nach dem Trocknen bei 110° C, gewogen werden kann (F = 0,3178).

Es ist bekannt, daß die Bestimmungsmethoden verschiedener Elemente als Komplexverbindungen im allgemeinen, ihrer niederen Löslichkeit und des hohen Molekulargewichtes wegen, zu genauen Ergebnissen führen.

Gelegentlich eines von uns durchgeführten Studiums der komplexen Halogenide des vierwertigen Osmiums, wie auch einer komplexen Thioharnstoffverbindung des Osmiums, erhielten wir eine Reihe neuer komplexer Verbindungen, die sich zur gravimetrischen Osmiumbestimmung zu eignen schienen. Es sind dies die Verbindungen:

$[OsCl_6]H_2 \cdot 2\,\text{Acrid}^*$; $[OsBr_6]H_2 \cdot 2\,\text{Acrid}$; $[OsThio_6]\,[Cr(SCN)_6]^{**}$.

Diese Verbindungen besitzen hohe Molekulargewichte, sie haben einen geringen Osmiumgehalt (F = 0,2492; F = 0,1846; F = 0,1816), gestatten das Ausfällen des Osmiums aus sauren Lösungen, sind bei 105° C

* Acrid = Acridin.

** Thio = Thioharnstoff.

beständig und im allgemeinen in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton schwer löslich.

Auf Grund dieser Eigenschaften haben wir die besten Bedingungen für die mikrogravimetrische Osmiumbestimmung festgestellt. Danach kann die Bestimmung als $[OsX_6]H_2 \cdot 2\,Acrid$ für Lösungen angewendet werden, die das Osmium in Form der $[OsX_6]^{2-}$-Ionen (X = Cl, Br) enthalten. Die Gegenwart verschiedener schwerer Elemente wie Cu, Fe, Cr, Co stört nicht.

Die mikrogravimetrische Bestimmung als $[OsThio_6]\,[Cr(SCN)_6]$ kann für das durch Destillation erhaltene OsO_4 in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung angewendet werden.

Experimenteller Teil

Die $[OsX_6]H_2 \cdot 2\,Acrid$-Verbindungen (X = Cl, Br) fallen als gelbe bzw. braune kristalline Niederschläge aus, wenn man $[OsX_6]H_2$-Lösungen in Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure mit essigsaurer Acridinlösung versetzt.

Die Zusammensetzung dieser Stoffe wurde durch die Analyse der aus verschiedenen Synthesen erhaltenen Niederschläge festgestellt (E = Einwaage):

$[OsCl_6]H_2 \cdot 2\,Acrid$

		Gefunden %	Berechnet %
Osmium			
E = 0,020570 g	Os = 0,005025 g	Os 24,43	Os 24,92
E = 0,016055 g	Os = 0,003950 g	Os 24,61	—
Stickstoff			
E = 0,006607 g	V = 0,2218 ml (T = 22,5° C) (H = 763,8 mm)	N 3,89	N 3,67
E = 0,015730 g	V = 0,4877 ml (T 22° C) (H = 758,5 mm)	N 3,58	—

$[OsBr_6]H_2 \cdot 2\,Acrid$

		Gefunden %	Berechnet %
Osmium			
E = 0,012340 g	Os = 0,002274 g	Os 18,43	Os 18,46
E = 0,017835 g	Os = 0,003280 g	Os 18,39	—
Stickstoff			
E = 0,007845 g	V = 0,199 ml (T = 23° C) (H = 753,5 mm)	N 2,91	N 2,72
E = 0,015830 g	V = 0,381 ml (T = 22,5° C) (H = 760 mm)	N 2,78	—

Die Verbindung $[OsThio_6]\,[Cr(SCN)_6]$ wurde von uns durch Behandeln einer Lösung von $[OsThio_6]^{3+}$ mit $K_3[Cr(SCN)_6]$ erhalten. Die gebildete

rotviolette Verbindung ist sehr beständig, in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aceton löslich, thermisch bis 110° C stabil:

$[OsThio_6][Cr(SCN)_6]$

		Gefunden %	Berechnet %
Osmium			
$E = 0{,}008213$ g	Os = 0,001480 g	Os 18,02	Os 18,16
$E = 0{,}021890$ g	Os = 0,003960 g	Os 18,09	—
Stickstoff			
$E = 0{,}004237$ g	V = 0,875 ml (T = 21° C) (H = 756 mm)	N 23,85	N 24,07
$E = 0{,}005187$ g	V = 1,075 ml (T = 22,5° C) (H = 759 mm)	N 23,91	—
Chrom			
$E = 0{,}051990$ g	$Cr_2O_3 = 0{,}003890$ g	Cr 5,12	Cr 4,97
$E = 0{,}042115$ g	$Cr_2O_3 = 0{,}002960$ g	Cr 4,81	—

Die Fällung des Osmiums ist in allen Fällen quantitativ.

Arbeitsvorschriften

1. Die Bestimmung als $[OsCl_6]H_2 \cdot 2$ Acrid. Einer salzsauren $[OsCl_6]^{2-}$-Lösung mit einem Gehalt zwischen 0,6—5 mg Osmium und einem Volumen von 10—50 ml wird eine 2%ige Acridinlösung in Essigsäure im Überschuß zugefügt, so daß eine gelbe Färbung bestehen bleibt. Die Lösung wird einige Minuten erwärmt, dann

Tabelle 1

Nr.	Angewendet Os mg		Gewogen $[OsCl_6]H_2 \cdot 2$ Acrid mg	Gefunden Os mg	Differenz mg	Differenz %	Anwesende Fremdionen
1	5,070	$K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$	20,380	5,078	+ 0,008	0,16	—
2	3,682	$K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$	14,860	3,702	+ 0,020	0,54	—
3	2,921	$K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$	11,735	2,924	+ 0,003	0,10	—
4	1,972	$K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$	7,780	1,939	— 0,033	1,63	—
5	1,572	$K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$	6,303	1,570	— 0,002	0,13	—
6	7,839	$K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$	31,110	7,751	— 0,088	1,12	Cu^{2+}
7	2,008	$K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$	8,015	1,997	— 0,011	0,55	Fe^{3+}
8	1,572	$K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$	6,265	1,561	— 0,011	0,70	Co^{2+}
9	3,755	OsO_4	14,975	3,731	— 0,024	0,64	Fe^{2+}
10	0,731	OsO_4	2,985	0,744	+ 0,013	1,78	Cr^{3+}
11	0,731	OsO_4	2,965	0,739	+ 0,008	1,09	—
12	0,616	OsO_4	2,435	0,607	— 0,009	1,46	—

abgekühlt und nach Absetzen des Niederschlages in einen Mikrofiltriertiegel A_2 filtriert. Zum Waschen des Niederschlages wird zuerst eine sehr verdünnte Essigsäurelösung gebraucht, dann destilliertes Wasser, 95%iger Alkohol und schließlich absoluter Alkohol und Äther. Nach 5—10 min langem Trocknen im Vakuum wird gewogen. Der Umrechnungsfaktor für Osmium ist $F = 0{,}2492$ ($\log F = \bar{1}{,}39647$).

Die Genauigkeit dieser Methode wurde sowohl an umkristallisiertem $K_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$, als auch an mit Alkohol oder mit $FeCl_2$ in Salzsäurelösung reduziertem OsO_4 p.a. verfolgt, bei Osmiummengen zwischen 0,6 und 5 mg.

Die Methode ist auch für 5 mg Osmium überschreitende Mengen erfolgreich anwendbar. Die mikrogravimetrische Bestimmung kann sowohl für $[OsCl_6]^{2-}$ allein, als auch in Gegenwart der Alkali-, Erdalkali-, oder Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}-Ionen angewendet werden.

Die durch diese Methode erzielten Ergebnisse sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Wie man erkennt, liegen die Fehler zwischen $-0{,}09$ mg und $+0{,}02$ mg.

2. Die Bestimmung als $[OsBr_6]H_2 \cdot 2$Acrid. Eine bromwasserstoffsaure $[OsBr_6]^{2-}$ Lösung mit einem Osmiumgehalt zwischen 0,4 und 6 mg wird warm mit einer 2%igen Acridinlösung in Essigsäure in kleinem Überschuß versetzt. Nach Absetzen des Niederschlages filtriert man in einen, vorher durch Trocknen bei 110° C zum konstanten Gewicht gebrachten, Mikrofiltertiegel A_1. Der Niederschlag wird mit einer verdünnten Essigsäurelösung, dann mit Wasser gewaschen. Das Trocknen des Niederschlages erfolgt im Trockenschrank bei 110° C. Der Umrechnungsfaktor für Osmium ist F 0,1846 ($\log F = \bar{1}{,}26633$).

Tabelle 2

Nr.	Angewendet Os		Gewogen $[OsBr_6]H_2 \cdot$ 2 Acrid	Gefunden Os	Differenz		Anwesende Fremdionen
	mg	als	mg	mg	mg	%	
1	2,220	$K_2[OsBr_6] \cdot 2H_2O$	12,085	2,232	+ 0,012	0,54	—
2	1,332	$K_2[OsBr_6] \cdot 2H_2O$	7,200	1,330	− 0,002	0,15	—
3	0,888	$K_2[OsBr_6] \cdot 2H_2O$	4,780	0,882	− 0,006	0,67	—
4	0,630	$K_2[OsBr_6] \cdot 2H_2O$	3,420	0,631	+ 0,001	0,16	—
5	0,432	$K_2[OsBr_6] \cdot 2H_2O$	2,300	0,425	− 0,007	1,62	—
6	6,194	$K_2[OsBr_6] \cdot 2H_2O$	33,675	6,219	+ 0,025	0,40	Cu^{2+}
7	1,050	$K_2[OsBr_6] \cdot 2H_2O$	5,640	1,042	− 0,008	0,77	Co^{2+}
8	2,265	OsO	12,340	2,278	+ 0,013	0,58	Cr^{3+}
9	1,591	OsO_4	8,565	1,583	− 0,008	0,50	—
10	1,260	OsO_4	6,860	1,266	+ 0,006	0,48	—
11	0,890	OsO_4	4,870	0,899	+ 0,009	1,01	—
12	0,773	OsO_4	4,225	0,780	+ 0,007	0,91	—

Die Genauigkeit dieser Methode wurde sowohl mit umkristallisiertem $K_2[OsBr_6] \cdot 2H_2O$, als auch mit in Alkohol reduziertem OsO_4 geprüft. Die Osmiummengen lagen zwischen 0,4 und 6 mg.

Die Methode ist auch an größeren Osmiummengen als 6 mg anwendbar.

Die Bestimmungen wurden mit $[OsBr_6]^{2-}$-Lösungen allein, oder in Gegenwart der Alkali-, Erdalkali-, und Cu^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+}-Ionen ausgeführt. Die erzielten Ergebnisse sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Wie ersichtlich liegen die Fehler zwischen $-0{,}008$ mg und $+0{,}025$ mg.

3. Die Bestimmung als $[OsThio_6][Cr(SCN)_6]$. Die Lösung, welche OsO_4 in Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure enthält, wird mit einer wäßrigen, mit Salzsäure angesäuerten Thioharnstofflösung versetzt. Nach 15—20 min wird das Reagens (konzentrierte $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$-Lösung) im Überschuß zugefügt. Nach dem Absetzen wird der Niederschlag in einen Mikrofiltertiegel A_2 oder A_1 abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 105° C getrocknet. Der Umrechnungsfaktor für Osmium ist $F = 0{,}1816$ ($\log F = \bar{1}{,}25910$).

Darstellung des Reagenses $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$. Werden konzentrierte Lösungen gemischt, die 15 g KSCN und 12,5 g Chromalaun enthalten, so bemerkt man eine Veränderung der Farbe von Violett nach Rot. In der Wärme wird die Reaktion energisch. Die Lösung wird 2 Std bei 80° C gehalten, dann auf Zimmertemperatur gebracht. Zur Entfernung der Sulfate behandelt man die Lösung mit Alkohol, dann werden die schwerlöslichen Sulfate abfiltriert, das Filtrat wird an der Luft bis zur Kristallisation eingedampft[4].

Die Genauigkeit dieser Methode wurde an OsO_4 p.a. für Osmiummengen untersucht, die zwischen 0,16 und 2,3 mg lagen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Wie ersichtlich liegen die Abweichungen vom Sollwert zwischen $-0{,}028$ mg und $+0{,}003$ mg Osmium.

Tabelle 3

Nr.	Angewendet Os mg	Gewogen $[OsThio_6][Cr(SCN)_6]$ mg	Gefunden Os mg	Differenz mg	Differenz %	In Gegenwart von
1	2,333	12,825	2,329	— 0,004	0,17	HCl
2	2,263	12,470	2,265	+ 0,002	0,09	HCl
3	2,263	12,305	2,235	— 0,028	1,24	HCl
4	0,779	4,285	0,778	— 0,001	0,13	HCl
5	0,577	3,130	0,568	— 0,009	1,61	HCl
6	0,399	2,210	0,401	+ 0,002	0,50	H_2SO_4
7	0,389	2,100	0,381	— 0,008	2,05	H_2SO_4
8	0.224	1,220	0,222	— 0,002	0,90	H_2SO_4
9	0,188	1,020	0,185	— 0,003	1,60	H_2SO_4
10	0,158	0,885	0,161	+ 0,003	1,90	H_2SO_4

Die Methode kann auch in Gegenwart von Elementen verwendet werden, die mit $K_3[Cr(SCN)_6]$ Niederschläge bilden. In diesen Fällen wird empfohlen, das Osmium zunächst als OsO_4 abzudestillieren und die Fällung dann im Destillat durchzuführen.

Die beschriebene mikroanalytische Reaktion kann auch zur Wiedergewinnung des Osmiums aus verschiedenen Abfällen verwendet werden.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zur mikrogravimetrischen Bestimmung des Osmiums drei Methoden empfohlen: 1. Aus der salzsauren Lösung von $[OsCl_6]^{2-}$ wird mit Acridin die Verbindung $[OsCl_6]H_2 \cdot 2\,Acrid$ gefällt. Die Verbindung kann nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum unmittelbar gewogen werden.

Die Methode ist zur Bestimmung des Osmiums in Gegenwart von Alkali-, Erdalkali-, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+}-Ionen geeignet. Die Bestimmungsfehler variieren zwischen $-0{,}09$ mg und $+0{,}02$ mg Osmium. — 2. Aus der bromwasserstoffsauren Lösung von $[OsBr_6]^{2-}$ fällt Acridin die Verbindung $[OsBr_6]H_2 \cdot 2$ Acrid. Diese Methode hat gleichfalls den Vorteil, daß die gebildete Verbindung nach dem Trocknen bei 110° C direkt gewogen werden kann. Die Bestimmungsfehler variieren zwischen $-0{,}008$ und $+0{,}025$ mg Osmium. Die Methode kann zur Bestimmung von Osmium in Gegenwart von Alkali-, Erdalkali-, und Cu^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}-Ionen angewendet werden. — 3. Die dritte Methode beruht auf der Bildung des $[OsThio_6]$ $[Cr(SCN)_6]$ in salz- oder schwefelsaurer Lösung von $[OsThio_6]^{3+}$ auf Zusatz einer Lösung von $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$. Nach dem Trocknen bei 105° C wird gewogen. Die Bestimmungsfehler dieser Methode liegen zwischen $-0{,}028$ mg und $+0{,}003$ mg Osmium. Soll das Verfahren in Proben angewendet werden, die störende Fremdelemente enthalten, so wird das Osmium zunächst als OsO_4 destilliert. Diese Reaktion kann auch zur Wiedergewinnung des Osmiums aus verschiedenen Abfällen verwendet werden.

Literatur

[1] Hoffman, I., J. E. Schweitzer, D. E. Ryan u. F. E. Beamish: Analyt. Chemistry **25**, 1091 (1953); vgl. diese Z. **145**, 302 (1955). — [2] Musil, A., u. R. Pietsch: diese Z. **137**, 321 (1952/53). — [3] Paal, C., u. C. Amberger: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1382 (1907). — [4] Roesler, J.: Liebigs Ann. Chem. **141**, 189 (1867). — [5] Wilson, R. F., u. L. J. Baye: Talanta (London) **1**, 351 (1958); vgl. diese Z. **169**, 446 (1959).

Prof. Dr. P. Spacu, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität „C. I. Parhon" Bukarest (Rumänien), Splaiul Independenţei 89

Departments of Metallurgical and Chemical Engineering, University of Missouri, School of Mines and Metallurgy, Rolla, Missouri, USA

Determination of Hydrogen in Oxygen Containing Zirconium Hydrides by the Hydrogen Evolution Method

By

M. E. Straumanis, C. S. Lin and W. J. James

(Received January 21, 1960)

It is well known that metallic zirconium absorbs or occludes large amounts of hydrogen [4,6]. This is also true for oxygen containing metal but to a lesser extent [2,5]. Hydrogen in such cases can be determined by vacuum fusion [1,7] or by burning to zirconium dioxide and weighing the water

produced[3]. However, although these methods are accurate, the work is tedious or involved. When high accuracy is not required, a very simple method can be used. The hydrogen containing metal possibly having in addition some oxygen is dissolved in hydrofluoric acid and the hydrogen liberated is collected. From this volume, reduced to standard conditions, the amount of hydrogen in the zirconium can be calculated.

Theoretical Basis

Pure zirconium dissolves in hydrofluoric acid according to:

$$Zr + 4HF \rightarrow ZrF_4 + 2H_2 \tag{1}$$

meaning that 491.43 ml of the gas per g Zr at standard conditions are produced[8]. If there is some dissolved hydrogen in the metal (as ZrH_x) then its volume should add to that obtained according to (1):

$$ZrH_x + 4HF = ZrF_4 + 2H_2 + xH_2/2 \tag{2}$$

Oxygen, if also present in the metal, is bound in the form of ZrO_2 which does not dissolve in the diluted acid and remains as a residue, especially when the hydrogen diffuses into the zirconium at elevated temperatures (above 500° C)[10]. Thus, the Zr in the amount of ZrO_2 weight (= R) is simply lost to hydrogen evolution and should be subtracted from the sample weight A.

The weight of the pure hydride (W_{ZrH_x}) is therefore:

$$W_{ZrH_x} = A - R. \tag{3}$$

Assuming that in this hydride there are y g of Zr and z g of H_2, a system of equations (4) can be written

$$\left.\begin{aligned} y + z &= W_{ZrH_x}, \text{ and in terms of volume} \\ 491.43\, y + 11119\, z &= V \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

where V is the volume of hydrogen measured after the dissolution of A in HF, and 11119 is the volume of 1 g hydrogen.

Solving eq. (4) for z and substituting (3) for W_{ZrH_x}, the content of hydrogen in g of the hydride sample A is obtained:

$$z = [V - 491.43\,(A - R)]/10627 \text{ g } H_2. \tag{5}$$

Procedure and Measurements

To check eq. (5) experimentally, Zr sheet about 1.6 mm thick and low in Hf content was used (obtained from the U.S. Bureau of Mines, Albany, Oregon). It contained according to the analysis supplied: O_2 — 0.11, N_2 — 0.05, Fe — 0.04 and Hf — 0.01% b.w. Samples of about 0.1 g in weight were cut from the sheet, the surface layer removed by filing, and then were weighed and loaded with hydrogen at elevated temperatures in porcelain boats pushed into a pyrex glass tube which fitted in a furnace. Tank hydrogen, dry but not free of traces of oxygen, which reacted during the heating with the metal was used. The absorption of hydrogen was carried out at 500, 550 and 600° C. The rate at a pressure of about 380 mm and a temperature of 500° C was low and it took 22 days to load the

sample with hydrogen. The absorption was much faster at higher temperatures, as about the same amount of hydrogen was absorbed in 5 or 6 days. The oxide layer formed on the surface of the samples appreciably retarded the rate of absorption. Nevertheless all samples had a metallic appearance but they were brittle.

After weighing the samples (weight A) they were dissolved in 3 n HF solution in a reaction flask connected with a 100 ml gas buret, as described previously[9]. The flask was in a water bath at 36° C and the H_2-evolution was completed within 5 to 20 min, depending on the hydrogen content of the Zr. There was no need to replace the air of the flask by an inert gas, because no further oxidation of Zr^{4+} can occur. After the dissolution of the metal the grayish ZrO_2-residue remained, which was collected, washed, dried and weighed (= R). Of course the amount of ZrO_2 could also be determined separately. The hydrogen volume V obtained was reduced to standard conditions.

Results

According to eq. (5) from the weight of the hydrogen loaded Zr (which also contains some oxygen formed during the heating), the weight of the residual ZrO_2 and the hydrogen volume V developed, the amount of absorbed hydrogen z can be calculated. However, to check the results obtained one more measurement is necessary: the weight W of Zr before loading with hydrogen and oxygen; which when performing analyses of Zr hydrides is usually unknown. The weight of absorbed H_2 is then:

$$W_{H_2} = A - (W + 0.26\ R) \qquad (6)$$

0.26 R represents the amount of oxygen in ZrO_2 which formed during heating and must therefore be added to the initial sample weight W. The observed weight of absorbed H_2 (eq. 6) is compared with the calculated value (z) from eq. 5 in the Table.

Table. *Calculated (eq. 5) and Observed (eq. 6)*
Absorbed Hydrogen in mg in Zr Samples while Heated in Hydrogen

Temp. °C	A mg	W mg	R mg	W_{H_2} calc. = z mg	W_{H_2} obs. mg	Δ mg
500	106.8	105.2	0.7	1.38	1.42	− 0.04
	93.7	92.0	0.7	1.19	1.52	− 0.33
	91.0	89.3	0.8	1.24	1.49	− 0.25
	89.3	87.7	0.9	1.20	1.37	− 0.17
	104.0	102.3	0.9	1.29	1.47	− 0.18
550	88.5	85.5	5.7	1.59	1.52	+ 0.07
	93.1	89.8	7.2	1.58	1.43	+ 0.15
	79.2	76.2	6.6	1.34	1.28	+ 0.06
	74.6	71.4	7.6	1.23	1.22	+ 0.01
	91.7	88.4	6.9	1.60	1.51	+ 0.09
600	90.0	88.1	2.0	1.34	1.38	− 0.04
	82.6	80.6	2.2	1.51	1.43	+ 0.08
	98.3	95.8	2.8	2.00	1.77	− 0.23
	106.9	104.4	2.5	1.48	1.85	− 0.37
	116.2	113.3	2.5	2.06	2.25	− 0.19

Taking into account the small weights of the hydrogen absorbed by the samples, and the difficulty of collecting the residual ZrO_2, the agreement between the hydrogen determined from differences in weight before and after loading the samples with the gas (eq. 6), and that calculated by eq. (5) is reasonable. The accuracy of the determination is on the average, about ± 1.4 mg or ± 16 ml hydrogen per g of the hydrogen and oxygen containing Zr.

This applies only to small amounts of oxygen in Zr; however, alloys containing larger amounts of oxygen should behave similarly. If there is no residue after the dissolution of the sample in HF then $R = 0$. But if $V - 491.43\ A \geqslant 16$ ml there is definitely absorbed hydrogen in the sample.

Summary

Hydrogen absorbed by pure zirconium can be determined quantitatively with a precision of better than ± 1.4 mg or 16 ml per g of the sample, if the latter is dissolved in HF solution, the volume of hydrogen measured, and eq. 5 with $R = 0$ is applied. For hydrogen and oxygen containing solid solutions the residue (ZrO_2) left after dissolution has to be collected, weighed, and the full eq. 5 has to be used. The precision of such determinations is about ± 16 ml hydrogen per g of the alloy. Oxygen containing samples, if the hydrogen is absorbed at elevated temperatures, always leave the oxygen in the form of ZrO_2 which is insoluble in dilute HF solution. However, if hydrogen diffuses into oxygen containing Zr at low temperatures (e.g. room) then it may happen that ZrO_2 of smaller grain size (especially in the α-solid solution region) will dissolve completely in the acid and if so, applying eq. 5, will result in too small an amount of absorbed hydrogen. This is a definite limitation of the method.

This investigation was supported by the U.S. Atomic Energy Commission [AT (11-1)-73, Project 5].

References

[1] Booth, E., F. J. Bryant and A. Parker: Analyst **82**, 50 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **158**, 370 (1957). — [2] Edwards, R. K., and P. Levesque: J. Amer. chem. Soc. **77**, 1312 (1955). — [3] Gregg, C. C., W. S. Wartel and B. Kopelman: Report SEP-22 (1949). — [4] Mallett, M. W., and W. M. Albrecht: J. electrochem. Soc. **104**, 142 (1957). — [5] Martin, S. L. H., and A. L. G. Rees: Trans. Faraday Soc. **50**, 343 (1954). — [6] Sieverts, A., and A. Gotta: Z. anorg. Chem. allg. **172**, 1 (1928). — [7] Sloman, H. A., and C. A. Harvey: J. Inst. Metals **80**, 391 (1951/52). — [8] Straumanis, M. E., and J. I. Ballass: Z. anorg. allg. Chem. **278**, 33 (1955). — [9] Straumanis, M. E., C. H. Cheng and A. W. Schlechten: Analyt. Chemistry **28**, 1883 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **157**, 460 (1957). — [10] Straumanis, M. E., and T. Ejima: J. electrochem. Soc. **107** (1960).

Prof. Dr. M. E. Straumanis, Dept. of Metallurgy, Research Lab., School of Mines and Metallurgy, Rolla, Mo. (USA)

Beitrag zur Bestimmung des Lithiums und seine Trennung von anderen Alkalielementen

Von

E. Blasius und F. Wolf

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. Januar 1960)

Die quantitative Bestimmung des Lithiums im Gemisch mit den anderen Alkalielementen stellt ein analytisches Problem dar. In der Literatur wird eine Anzahl meist apparativ aufwendiger Verfahren beschrieben. Darunter befinden sich gravimetrische[3,10,16,59], photoelektrische[21], papierelektrophoretische[17], chromatographische[1,4,13], flammenphotometrische[12,14,19,23], polarographische[15,18] und andere[6,11,22] Verfahren. Ein schnelles und apparativ einfaches Verfahren stellt die Extraktion von LiCl mit Hilfe organischer Lösungsmittel dar. Meist wird hierbei auf dem Wasserbad digeriert oder das Wasser bei Anwendung von Lösungsmitteln verdampft, die schwerer flüchtig sind. Hierbei werden Spuren anderer Alkalielemente, und zwar bis zu 0,9 mg je 10 ml des organischen Lösungsmittels[8], gelöst. Der Fehler dürfte auf Wasserreste zurückzuführen sein, die in den organischen Lösungsmitteln vorhanden sind. Ein Fortschritt ist das von Vogel[20] beschriebene Verfahren, bei welchem der Zutritt der atmosphärischen Feuchtigkeit durch Anwendung einer geschlossenen Apparatur verhindert wird. Verwendet wird hier ein nicht näher bezeichneter Glasfiltertiegel, der an einem Platindraht in der Apparatur aufgehängt ist. Über den Restwassergehalt der organischen Lösungsmittel sowie die beim Öffnen der Apparatur eintretende Feuchtigkeit werden keine Angaben gemacht.

Für eine kürzlich durchgeführte Arbeit[2] hat es sich als notwendig erwiesen, sehr genaue Li-Bestimmungen in Gegenwart eines der anderen Alkalielemente durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde das oben genannte Verfahren hinsichtlich der genannten Fehlermöglichkeiten verbessert und Reihenuntersuchungen zugänglich gemacht. Die Verbesserungen beziehen sich auf die Verwendung handelsüblicher Fritten, eine ständige Trocknung des als Extraktionsmittel verwendeten Dioxans durch metallisches Ca und Na, sowie die Anwendung von getrocknetem Stickstoff zum Fernhalten der atmosphärischen Feuchtigkeit. Ca dient als Siedesteinchen am Boden des Gefäßes, während das Na im flüssigen Zustand an der Oberfläche des Dioxans schwimmt.

Abb. 1
Extraktionsapparat

Das Gemisch der Alkalielemente in Form der Chloride wird in einen handelsüblichen Glasfiltertiegel 1G3 gebracht und scharf getrocknet. Nach der Bestimmung des Gewichtes wird im abgebildeten Extraktionsapparat (Abb. 1) bis zur Gewichtskonstanz extrahiert. Der Gewichtsschwund entspricht der vorhandenen Menge an LiCl. Das Dioxan befindet sich unterhalb des Filtertiegels in einem kleinen, etwa 100 ml fassenden Zweihalskölbchen, welches etwa bis zur Hälfte gefüllt ist. Durch einen seitlichen Ansatz kann beim Öffnen der Apparatur der Stickstoff eingeleitet werden. Der auf der Apparatur befindliche Rückflußkühler ist oben mit einem mit P_2O_5 gefüllten Trockenrohr versehen. Diese Füllung muß im Abstand von etwa 2—4 Wochen erneuert werden.

Sind die zu trennenden Mengen sehr klein, so bereitet das quantitative Einbringen der Chloride in den Glasfiltertiegel Schwierigkeiten. Hier hat sich folgende Methode bewährt: Die weitgehend eingeengte Lösung der Chloride wird in einen kleinen Tiegel (3 ml), der im Innern des Filtertiegels Platz hat, gegeben und hier zur Trockne eingeengt. Dann werden beide in die Extraktionsapparatur gestellt. Im Innern der Apparatur wird zusätzlich ein Trichter angebracht (Abb. 2), der dicht über dem Salzgemisch im Tiegel endet. Er sammelt das rücklaufende Dioxan, so daß ein ständiger Strom im Tiegel entsteht, der die LiCl-Lösung abführt. Dieser Tiegel darf nicht zu hoch sein, sonst nimmt die Extraktion sehr lange Zeit in Anspruch.

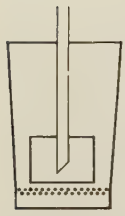


Abb. 2
Tiegelanordnung bei der Extraktion sehr kleiner Mengen

Das Dioxan kann für eine Reihe von Bestimmungen verwendet werden. Bei Verwendung frischen Dioxans wird vor Beginn der Extraktion einige Zeit zur Entfernung der letzten Wassermengen erhitzt. Die Beheizung der Apparatur erfolgt mit Hilfe eines Elektrothermal-Heizmantels mit automatischer Temperatur-

Tabelle

Makromethode

Eingewogen NaCl 369,2 mg; LiCl 436,0 mg

Extrahiert	Dauer Std	Menge LiCl mg	Prozent der angewandten Menge
	1	242,4	55,7
	3	435,5	99,89
	4	435,5	99,89
	6	435,6	99,92

Mikromethode

Eingewogen: NaCl 70,6 mg; LiCl 10,2 mg — NaCl 93,6 mg; LiCl 10,7 mg

Extrahiert	Dauer Std	Menge LiCl mg	Prozent der angewandten Menge	Dauer Std	Menge LiCl mg	Prozent der angewandten Menge
	5	8,3	81,4	6,5	8,1	76,0
	16	9,9	97,0	13	10,6	99,0
	24	10,3	101,0	20	10,7	100,0
	36	10,2	100,0			

regelung. Durch Wahl einer entsprechenden Heizstufe ist die Rücklaufmenge in weiten Grenzen regulierbar. Bei der Gesamtbestimmung ist die Benutzung einer analytischen Schnellwaage insbesondere dann von Vorteil, wenn der Anteil an dem stark hygroskopischen LiCl hoch ist.

Eine Prüfung der Methode erfolgte, indem reines LiCl und NaCl eingewogen und nach den beschriebenen Methoden getrennt wurden. Die Extraktion von LiCl ist bei der „Makromethode" (Tabelle) nach ungefähr 3—4 Std, bei der „Mikromethode" (Tabelle) nach etwa 24 Std beendet. Eine Extraktion selbst über einen längeren Zeitraum ergibt keinen Gewichtsverlust des zurückbleibenden Alkalichlorides.

Die Apparatur ist zweifellos in der beschriebenen Form auch für andere Systeme oder andere Lösungsmittel geeignet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Wir danken dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. G. Jander für Unterstützung und Diskussion des Themas. Ferner gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der ERP-Verwaltung für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten.

Literatur

[1] Ballczo, H., u. J. Sinabell: Mikrochemie (Wien) **35**, 178 (1950); vgl. diese Z. **132**, 442 (1951). — [2] Blasius, E., u. F. Wolf: diese Z. **171**, 88 (1959). — [3] Bonnier, E.: Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 804 (1949). — [4] Burma, D. P.: Analyst **77**, 382 (1952); vgl. diese Z. **139**, 283 (1953). — [5] Caley, E. R., u. G. A. Simmons, jr.: Analyt. Chemistry **25**, 1386 (1953); vgl. diese Z. **143**, 44 (1954). — [6] Fletcher, M. H.: Analyt. Chemistry **21**, 173 (1949); vgl. diese Z. **131**, 129 (1950). — [7] Forster, C. F.: Analyst **79**, 629 (1954); vgl. diese Z. **147**, 66 (1955). — [8] Fresenius-Jander: Handbuch der analyt. Chem., Bd. Ia, S. 13 (1940). — [9] Grothe, H., u. W. Savelsberg: diese Z. **110**, 81 (1937). — [10] Grüttner, B.: diese Z. **133**, 36 (1951). — [11] Guter, G. A., u. G. S. Hammond: J. Amer. chem. Soc. **78**, 5166 (1956); vgl. diese Z. **156**, 432 (1957). — [12] Inman, W. R., R. A. Rogers u. J. A. Fournier: Analyt. Chemistry **23**, 482 (1951); vgl. diese Z. **136**, 352 (1952). — [13] Jentzsch, D., u. I. Frotscher: diese Z. **144**, 1 (1955). — [14] Jentzsch, D., u. G. Jacob: Chem. Techn. **7**, 93 (1955); vgl. diese Z. **148**, 194 (1955/56). — [15] Kemula, W., u. Z. Kublik: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 104 (1958); vgl. diese Z. **164**, 422 (1958). — [16] Miller, C. C., u. F. Traves: J. chem. Soc. (London) **138**, 1395 (1936); vgl. diese Z. **109**, 273 (1937). — [17] Schier, O.: Angew. Chem. **68**, 63 (1956); vgl. diese Z. **154**, 41 (1957). — [18] Schöber, G., u. V. Gutmann: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 319; vgl. diese Z. **166**, 132 (1959). — [19] Stuart, W. A., M. Simpson u. W. H. Hardwick: Analyst **82**, 200 (1957); vgl. diese Z. **159**, 295 (1957/58). — [20] Vogel, A. I.: A Text Book of Quant. Inorg. Analysis, Longmans, Green and Co. (1951). — [21] White, Ch. E., M. H. Fletcher u. J. Parks: Analyt. Chemistry **23**, 478 (1951); vgl. diese Z. **135**, 363 (1952). — [22] White, J. C., u. G. Goldberg: Analyt. Chemistry **27**, 1188 (1955); vgl. diese Z. **150**, 216 (1956). — [23] Wilberg, E.: diese Z. **131**, 405 (1950).

Privatdozent Dr. E. Blasius, Berlin-Charlottenburg, Hardenbergstr. 34 (Chemiegeb.)

Aus dem Hauptpunzierungs- und Probieramt Wien

Die Kupellation der Gold-Aluminiumlegierungen

Von
A. M. Scherhaufer

(Eingegangen am 27. Januar 1960)

Seit einigen Jahren werden von den Edelmetallaffinerien für die Schmuckwarenindustrie Legierungen, die im wesentlichen aus Gold und Aluminium bestehen, hergestellt und unter dem Namen Amethystgold in den Handel gebracht. Das beilegierte Aluminium verleiht der Legierung eine intensive violette Farbtönung*.

Die Abtrennung des Goldes aus einer Legierung, die leicht oxydierbare und schmelzbare Komponenten enthält, erfolgt bekanntlich in der Kupelle, einem porösen keramischen Gefäß, durch Verschmelzen mit Blei bei ungefähr 1000° C in einer oxydierenden Atmosphäre. Die unedlen Legierungsbestandteile werden beim Schmelzen rasch oxydiert und sickern mit der entstehenden Bleiglätte in die poröse Unterlage ein, während das Edelmetall als nicht netzende Flüssigkeit auf der Kupelle verbleibt. Leichte Oxydierbarkeit und niedriger Schmelzpunkt, was bei Verwendung von Kupfer oder Zink als Legierungsbestandteil der Fall ist, sind Voraussetzung für eine vollständig verlaufende Trennung. Bei der Kupellation von nickelhaltigen Weißgoldlegierungen erfolgt die Abtrennung des Nickels vom Gold weniger gut und es müssen daher größere Mengen an Treibblei verwendet werden. Bei der Kupellation einer Gold-Aluminiumlegierung hingegen entsteht Aluminiumoxyd, dessen Schmelzpunkt von 2046° C [2] von der Temperatur des Treibprozesses bei weitem nicht erreicht wird, so daß auch bei Beschickung des Probegutes mit größeren Bleizuschlägen eine Abtrennung des Al_2O_3 vom Gold nicht erzielt werden kann. Das Gold verbleibt mit Al_2O_3 vermengt auf der Kupelle und kann auch nachträglich, etwa durch mechanische Bearbeitung, nicht abgetrennt werden. An eine Erhöhung der Temperatur ist wegen der rasch ansteigenden Verluste an Edelmetall durch Verdampfung nicht zu denken.

Die bisher in den Handel gebrachten Gold-Aluminiumlegierungen weisen nur einen Feingehalt von 18 Karat auf und bestehen hauptsächlich aus der intermetallischen Verbindung Al_2Au mit 78,5 Gew.-%

* Diese Legierung darf mit dem in Japan hergestellten „Violettgold" nicht verwechselt werden, dessen violette Färbung durch Oberflächenbehandlung mit verschiedenen Salzlösungen von binären Gold-Kupfer- oder ternären Gold-Silber-Kupferlegierungen auf Schakudo- oder Schibuizi-Basis erzielt wird[7].

Gold. Trotz des hohen Goldgehaltes von 750/000 sind sie wegen des geringen Atomgewichtes des Aluminiums, das einen erheblichen Anteil am Atomaufbau bedingt, verhältnismäßig unedel[6]. Behandelt man die Legierung mit verdünnter Natronlauge, geht das Aluminium unter Wasserstoffentwicklung leicht in Lösung, während das Gold ungelöst zurückbleibt. Bei Lösungsversuchen mit 2- bis 5 m NaOH-Lösungen zeigte es sich, daß bis zu 98% des Aluminiums in Lösung gehen, während Gold selbst in feinverteilter Form nicht angegriffen wird[1]. Hingegen ist es für die spätere Bestimmung von großem Vorteil, daß beim Lösen der Legierung in Natronlauge das Gold in einer groben, sehr leicht und rasch filtrierbaren Form zurückbleibt.

Nach den in der Literatur vorgefundenen Angaben zur analytischen Bestimmung des Aluminiums und des Goldes in einer Gold-Aluminiumlegierung löst man die Legierung in Königswasser[4,5] bzw. in Natronlauge und Königswasser[3] und fällt anschließend das Gold mit schwefliger Säure und das Aluminium mit Ammoniak. Diese Verfahren, besonders das letzte, liefern sehr genaue Resultate, sie können aber bezüglich des Zeitaufwandes mit der dokimastischen Goldbestimmung nicht konkurrieren. Um nun bei der Analyse einer Gold-Aluminiumlegierung auf die Vorteile der dokimastischen Arbeitsweise nicht verzichten zu müssen, entfernt man vor der Kupellation das beilegierte Aluminium durch Behandeln mit Lauge.

Man verfährt zweckmäßig wie folgt: Genau 500 mè* der Legierung werden in einem 50 ml-Becherglas mit 10—15 ml einer 5 m NaOH-Lösung durch Erwärmen gelöst. Wenn keine Gasbläschen mehr aufsteigen, verdünnt man mit dest. Wasser, dekantiert den Großteil der Flüssigkeit, filtriert durch ein möglichst kleines Filter ($d \approx 3$ cm), wäscht mit wenig Wasser nach, wickelt das noch etwas feuchte Filter samt Inhalt in eine Bleifolie (Ausmaß etwa 4×4 cm) und bringt es im Muffelofen auf eine Kupelle. Nach dem Veraschen des Filters fügt man nacheinander 5—7 Bleifolien so zu, daß auch die am Rande befindlichen Goldteilchen durch das geschmolzene Blei in der Mitte der Kupelle gesammelt werden. Dann fügt man die entsprechende Menge an Quartensilber zu und treibt ab. Das Edelmetallkorn wird wie üblich weiter behandelt.

In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse von 3 Legierungen wiedergegeben. Ihr Goldgehalt wurde gravimetrisch nach Churchill u. Bridges[3] ermittelt.

Tabelle

Legierung	Einwaage in mè	Gold		Gold		Differenz		
		mè grav.	0/000	mè dok.	0/000	mè	0/000	%
I	500	376,2	752,4	376,4	752,8	+ 0,2	+ 0,4	+ 0,05
II	500	375,4	750,8	375,5	751,0	+ 0,1	+ 0,2	+ 0,02
III	500	376,8	753,6	377,1	754,2	+ 0,3	+ 0,6	+ 0,07

* Eine Probiereinheit = 500 mg; eine Probiergewichtseinheit = $\frac{500\text{ mg}}{1000}$ = 0,5 mg = 1 Millième = 1 mè; für Goldbestimmungen beträgt die Einwaage $^1/_2$ Probiereinheit = 500 mè = 250 mg (Wiener Münzvertrag vom 24. Januar 1857).

Weil Lösen und Filtrieren nur kurze Zeit in Anspruch nehmen, wird die Dauer der Kupellation um höchstens 10 min verlängert. Die Bestimmung des Goldgehaltes kann daher in einer wesentlich kürzeren Zeit durchgeführt werden als in der bisher angegebenen Art. Deshalb eignet sich diese Methode für Edelmetallkontrollämter besonders. Nur das Veraschen des Filters und das Sammeln der auf der Kupelle befindlichen Goldteilchen erfordert etwas Übung. Von der Richtigkeit der Durchführung kann man sich aber leicht überzeugen, wenn man nach erfolgter Abtreibung des Bleis die Kupelle mit einer Lupe betrachtet. Es dürfen keine kleinen, metallisch glitzernden Kügelchen vorhanden sein.

Zusammenfassung

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, den Goldgehalt einer Gold-Aluminiumlegierung dokimastisch zu ermitteln, indem man vor der Kupellation das beilegierte Aluminium durch Behandeln mit Natronlauge entfernt.

Dem Direktor des Hauptpunzierungs- und Probieramtes Wien, Herrn Oberbergrat Dipl.-Ing. E. Gardavsky, danke ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

[1] Anonyme Veröffentlichung: Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **33**, 5 (1930). — [2] D'Ans, J., u. E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. S. 329. Berlin: Springer 1943. — [3] Churchill, H. V., u. R. W. Bridges: Chemical Analysis of Aluminium. Methods Standardized and Developed by the Chemists of Aluminium Co. of America, New Kensington (Pa.) 1935, S. 62. — [4] Heycock, C. T., u. F. H. Neville: Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **149**, 202 (1900). — [5] Lämmermayr, L., u. R. Kremann: Mh. Chem. **61**, 346 (1932). — [6] Leuser, J.: Metall **3**, 105 (1949). — [7] Uno, D.: Korrosion u. Metallschutz **5**, 121, 147 (1929).

Dipl.-Ing. Dr. techn. Albin M. Scherhaufer, Wien XVII (Österreich), Schrammelgasse 25

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Über einige Farbreaktionen phosphororganischer Verbindungen

Von

H. Hecker und **Fr. Hein**

(Eingegangen am 5. Februar 1960)

Es sind bisher in der Literatur keine allgemeinen Nachweisreaktionen für die Verbindungsklasse der *tertiären Phosphinoxyde* R_3PO (R = Alkyl oder Aryl) beschrieben worden. Für analytische Zwecke lassen sich jedoch zwei Reaktionsweisen dieser Körper ausnutzen. Einerseits handelt es sich um die Komplexbildung mit Schwermetallsalzen in organischen — meist inerten — Lösungsmitteln, andererseits um Reaktionen der Alkyl-

phosphinoxyde, die auf der aktivierenden Wirkung der PO-Gruppe auf benachbarte —CHR—-Gruppen (R = Alkyl) beruhen[3].

Unter den in Frage kommenden Schwermetallsalzen erweist sich aus verschiedenen Gründen als besonders geeignet das wasserfreie pulverige *Nickelbromid*, welches mit Phosphinoxyden in Toluol als Reaktionsmedium unter Bildung von blauen Lösungen reagiert[4]. Auch *Dialkylphosphinsäuren* liefern diesen Farbeffekt.

Die Reaktivität der Alkylphosphinoxyde reicht zwar nicht an die der Alkylketone heran, sie ermöglicht aber doch die Anwendung einiger Ketonreagentien. So führt die Einwirkung von *m-Dinitrobenzol* und Alkalilauge auf derartige Phosphinoxyde ähnlich wie im Falle aliphatischer Ketone zu Violettfärbungen der Reaktionsgemische. Die geringere Reaktionsbereitschaft der Phosphinoxyde hat zur Folge, daß eine wesentlich höhere Alkalihydroxydkonzentration als beim Ketonnachweis erforderlich ist.

Bei der Erprobung dieser Reaktion am Triäthylphosphinoxyd $(C_2H_5)_3PO$ zeigte es sich, daß die frisch hergestellte Verbindung bisweilen zu einer Tiefblaufärbung Anlaß gibt, während reinste Proben eine Rotviolettfärbung verursachen. Ferner mußte festgestellt werden, daß diese blaue Farbe sogar ohne Alkalizusatz mit verschiedenen m-Dinitroverbindungen von Benzolabkömmlingen geliefert wird; sie schlägt bei Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff nach Weinrot bis Rotviolett um. Am wirksamsten in bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit und Farbintensität erwies sich die *3,5-Dinitrobenzoesäure*. Die nähere Untersuchung dieser Erscheinung machte es wahrscheinlich, daß die geschilderte Abweichung von der normalen Reaktion auf Spuren von niederwertigen Phosphorverbindungen zurückzuführen ist, die unter Umständen im Verlauf der zur Reinigung dienenden Vakuumdestillation des Triäthylphosphinoxyds gebildet werden. Hierfür spricht die Tatsache, daß unter Luftzutritt aufbewahrte Proben im Laufe der Zeit diese Reaktionsfähigkeit völlig verlieren, während unter reinstem Stickstoff gelagerte nach wie vor die Blaufärbung liefern. Auch das Ergebnis von Modellversuchen mit *tertiären Phosphinen* R_3P, die in ihrer Eigenschaft als nucleophile Reagentien einen Angriff auf m-Dinitroverbindungen erwarten lassen, stützt diese Auffassung. Eine derartige Umsetzung ist im Versuchsteil als Farbreaktion auf tertiäre Phosphine beschrieben. Die Schwefelkohlenstoffaddukte der Trialkylphosphine $R_3P \cdot CS_2$, die bekanntlich mit den Einzelkomponenten im Gleichgewicht stehen, verhalten sich dabei genauso wie die reinen Phosphine.

Tetraalkylphosphoniumhydroxyde können bekanntlich durch Erhitzen leicht in Trialkylphosphinoxyd und Kohlenwasserstoff zerlegt werden gemäß folgender Gleichung:

$$\underset{\text{I}}{[R_4P]OH} \rightarrow R_4POH \rightarrow R_3PO + RH.$$

Die Vermutung, daß die Phosphoniumhydroxyde auf Grund ihrer Labilität schon bei Zimmertemperatur im alkalischen Milieu mit m-Dinitrobenzol reagieren würden, erwies sich als richtig: Sowohl Tetraäthyl- wie auch Tetraphenylphosphoniumbromid liefern mit m-Dinitrobenzol und Natronlauge tiefblauviolette Färbungen. Das wirksame Agens dürfte hierbei das aus dem Übergangszustand I austretende Alkylanion sein.

Die Farbreaktion der aliphatischen Ketone mit *Vanillin* findet in der Gruppe der Alkylphosphinoxyde nur bedingt ihre Analogie. Es treten entweder gar keine oder nur uncharakteristische und recht schwache Färbungen auf. Allein *Triäthylphosphinsulfid* $(C_2H_5)_3PS$ und *Tetramethyldiphosphindisulfid* $(CH_3)_2P(S)P(S)(CH_3)_2$ liefern kräftige, analytisch verwertbare Blaufärbungen. Ob es sich dabei um eine allgemeine Reaktion der aliphatischen Phosphinsulfide handelt, wurde nicht untersucht.

Ketone mit der Gruppierung $-CH_2 \cdot CO \cdot CH_2-$ setzen sich mit Schwefelkohlenstoff und Alkalihydroxyd zu orangefarbigen Körpern um, die sich in braune Molybdänverbindungen umwandeln lassen[1]. Es wurde nun beobachtet, daß sich Trialkylphosphinoxyde ähnlich verhalten; die gebildeten Molybdänverbindungen sind in Chloroform löslich. Auch Triisopropylphosphinoxyd tritt in Reaktion, obwohl statt $-CH_2 \cdot PO \cdot CH_2-$ die Gruppierung $-CH(CH_3) \cdot PO \cdot CH(CH_3)-$ vorliegt. Wie die Reaktion der Ketone kann auch die der Phosphinoxyde beim Nachweis alkoholischer Hydroxylgruppen, der in der Darstellung von Xanthogenat und Überführung in die violette chloroformlösliche Molybdänverbindung besteht[1], störend wirken.

Versuchsteil

1. Farbreaktion der Phosphinoxyde bzw. Dialkylphosphinsäuren mit Nickelbromid

5—10 mg Substanz werden mit der gleichen Menge wasserfreiem pulvrigen Nickelbromid* und 3 Tropfen Toluol über der Sparflamme des Bunsenbrenners bis zum kräftigen Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Bei positivem Ausfall der Reaktion tritt Blaufärbung des Toluols ein, die in vielen Fällen in der Kälte wieder verschwindet. Beim Vorliegen hygroskopischer Verbindungen kann unter Umständen stärkeres Erhitzen erforderlich sein, um vorhandene Feuchtigkeit zu vertreiben, da sie die Bildung rein blauer Lösungen behindert.

Zur Erprobung der Reaktion wurden folgende Verbindungen herangezogen:

a) Triäthyl-, Tri-n-propyl-, Triisopropyl-, Diäthylphenyl-, Äthyldiphenyl- und Tricyclohexylphosphinoxyd liefern einen recht intensiven Farbeffekt.

b) Im Falle des Trimethylphosphinoxyds färbt sich das Toluol nur schwach blau.

---

* Hergestellt durch trockenes Erhitzen von $[Ni(NH_3)_6]Br_2$[2].

c) Eine etwas größere Substanzmenge ist vom Triphenyl- und Diphenylbenzylphosphinoxyd einzusetzen. Dies ist jedoch nicht notwendig, wenn oberflächlich durch Luftfeuchtigkeit leicht hydratisiertes Nickelbromid verwandt wird. Das gleiche gilt für Tri-p-xenylphosphinoxyd und Triphenylarsinoxyd; allerdings ist der Farbeffekt wesentlich schwächer als bei den vorgenannten Verbindungen.

d) Dialkylphosphinsäuren wie Diäthyl- und Dicyclohexylphosphinsäure reagieren ebenfalls mit Nickelbromid unter Bildung blauer Lösungen, während im Falle der Diphenylphosphinsäure eine geringfügige Rotviolettfärbung kaum wahrnehmbar ist. Die Säuren sind in Form ihrer Alkalisalze unwirksam, was für einen störungsfreien Phosphinoxydnachweis von Bedeutung ist.

e) Eine Grünfärbung liefern Triäthylphosphinsulfid sowie als Beispiele aus der Klasse der Phosphine Triphenyl- und Tricyclohexylphosphin.

f) Die Farbreaktion wird nicht gegeben von Triphenylphosphinsulfid sowie Triphenylstibinoxyd.

Aceton und Methyläthylketon dürfen nicht zugegen sein, da sie Nickelbromid unter Bildung blauer oder türkisfarbiger Lösungen aufnehmen.

2. Farbreaktionen der Alkylphosphinoxyde bzw. Tetraalkylphosphoniumsalze mit m-Dinitrobenzol

5—10 mg Substanz, die nicht in Lösung eingesetzt werden darf, wird mit der doppelten Menge m-Dinitrobenzol und einem Tropfen 35%iger Natronlauge versetzt. Bei positivem Ausfall der Reaktion tritt an der Oberfläche des m-Dinitrobenzols eine Violettfärbung auf. Nach Zugabe von höchstens einem Tropfen Benzol wird die farbige Verbindung von der organischen Schicht aufgenommen.

Im einzelnen sind folgende Beobachtungen zu machen:

a) Eine intensive Rotviolettfärbung geben Triäthyl-, Tri-n-propyl-, Triisopropyl- und Diäthylphenylphosphinoxyd sowie auch Trimethylphosphinoxyd; bei letzterem wird jedoch der Farbstoff nur unvollkommen vom Benzol aufgenommen.

b) Im Falle des Tricyclohexylphosphinoxyds empfiehlt es sich, das Gemisch aus Analysensubstanz und m-Dinitrobenzol mit einer Spur Benzol anzufeuchten, ehe es mit Natronlauge durchgeschüttelt wird. Es tritt Blauviolettfärbung auf. Völlig gleich verhalten sich auch Tetraäthyl- und Tetraphenylphosphoniumbromid.

c) Das unter b) geschilderte Verfahren führt beim Äthyldiphenylphosphinoxyd nur zu einer sehr schwachen Farbreaktion, die daher nicht zu empfehlen ist. Kein Umsatz erfolgt mit Diphenylbenzylphosphinoxyd sowie mit Triäthylphosphinsulfid.

Auf Abwesenheit von Phosphinen und aliphatischen Ketonen, sowie von anderen organischen Verbindungen, die mit m-Dinitrobenzol reagieren, ist zu achten.

3. Farbreaktion tertiärer Phosphine mit 3,5-Dinitrobenzoesäure

Ungefähr 20 mg 3,5-Dinitrobenzoesäure und die doppelte Menge Triäthylphosphinoxyd werden mit 2—3 Tropfen Tetrachlorkohlenstoff übergossen. Bei Zugabe einiger Kriställchen eines tertiären Phosphins — es kann auch in konzentrierter ätherischer (z. B. die flüssigen aliphatischen Phosphine) oder acetonischer Lösung zugeführt werden — entwickelt sich eine Rosa- bis Rotviolettfärbung.

Vor der Durchführung der Reaktion ist sicherzustellen, daß das einzusetzende Triäthylphosphinoxyd nicht selbst unter diesen Reaktionsbedingungen eine Rosafärbung herbeiführt. An Stelle des Phosphinoxyds kann auch Alkohol oder Aceton verwandt werden, jedoch ebenfalls nur im Gemisch mit Tetrachlorkohlenstoff. Allerdings wird dabei einerseits nicht die gleiche Empfindlichkeit erreicht und andererseits muß, beispielsweise beim Vorliegen von Triarylphosphinen, mit dem völligen Ausbleiben der Reaktion gerechnet werden, so daß im Zweifelsfalle unbedingt dem Phosphinoxyd der Vorzug zu geben ist.

4. Farbreaktion aliphatischer Phosphinsulfide mit Vanillin

Einige Milligramm Substanz werden mit 5—10 mg Vanillin und 2—3 Tropfen konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 5 min tritt Grünfärbung, nach längerem Erwärmen Blaufärbung ein.

In dieser Weise reagieren Triäthylphosphinsulfid und Tetramethyldiphosphindisulfid. Bei Durchführung der Reaktion ist zu beachten, daß sich Vanillin mit zahlreichen Verbindungsklassen unter Verfärbung umsetzt.

5. Farbreaktion der aus aliphatischen Phosphinoxyden, Schwefelkohlenstoff und Natriumhydroxyd gebildeten Verbindungen mit Molybdat

Die Reaktion wird in der von Feigl[1] beschriebenen Weise durchgeführt. Beim Zusammengeben von Phosphinoxyd, Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff tritt Dunkelbraunfärbung auf. Dies gilt für Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Triisopropylphosphinoxyd, während beim Trimethylphosphinoxyd nur ein geringfügiger Umsatz erfolgt. Daher bildet das letztgenannte Phosphinoxyd im weiteren Verlauf der Reaktion nur eine kleine Menge der braunen, in Chloroform unlöslichen Molybdänverbindung. Triäthyl- und Triisopropylphosphinoxyd liefern dagegen chloroformlösliche Molybdänverbindungen von gleicher Farbe. Im Falle des Tri-n-propylphosphinoxyds kommt es jedoch zu einer Grünfärbung der Chloroformschicht, die bei längerem Stehen nach Blau umschlägt.

Zusammenfassung

Es wurden Farbreaktionen verschiedener phosphororganischer Verbindungen für qualitativ-analytische Zwecke bearbeitet und zwar für:

1. Phosphinoxyde bzw. Dialkylphosphinsäuren mit Nickelbromid,
2. Alkylphosphinoxyde bzw. Tetraalkylphosphoniumsalze mit m-Dinitrobenzol,
3. Tertiäre Phosphine mit 3,5-Dinitrobenzoesäure,
4. Aliphatische Phosphinsulfide mit Vanillin,
5. Aliphatische Phosphinoxyde mit Schwefelkohlenstoff, Natriumhydroxyd und Molybdat.

Literatur

[1] Feigl, F.: Spot Tests in Organic Analysis, 5. Aufl., S. 173, Elsevier Publ. Co. Amsterdam, 1956; dort auch weitere Literaturangaben. — [2] Hecht, H.: Präparative Anorganische Chemie, S. 162. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1951. — [3] Hein, Fr., u. H. Hecker: Veröffentlichung demnächst. — [4] Issleib, K., u. B. Mitscherling: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Prof. Dr. Fr. Hein, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich Schiller-Universität Jena, August Bebel-Str. 2

Chemistry Department, Texas Southern University, Houston, Texas (USA)

Mixed Indicators of Methyl Red with Sulfonated Phthalocyanines

By

T. P. Sastry and Samuel A. Pratt, III

(Received February 6, 1960)

It is an established fact that mixed indicators offer distinct advantages over single acid-base indicators in that they increase the sharpness of the end-point by screening out certain wavelengths of light common to both colors of the indicating substance. Such indicators are especially useful in volumetric analysis as they provide a transformation point rather than a transformation interval. The much familiar methyl orange-indigo carmine mixture recommended by Luther[5] and Kirschnick[3] shows a green color in alkaline solutions and magenta in acid, the transformation occuring near a p_H of 4.1.

Hickman and Linstead[2] used xylene cyanol FF instead of indigo carmine. They recommended an indicator mixture containing 1 part of methyl orange and 1.4 of xylene cyanol FF in 400 ml of 50 percent alcohol. The acid and alkaline colors of the indicator are the same as for the methyl orange indigo carmine mixture. The indicator is reported to have a transformation interval of 3.7 to 3.9 with a neutral grey color occuring at a p_H of 3.8. The indicator, however, suffers from two disadvantages—though it is stable in alkalis, it is decolorized by an excess of mineral acids, the color returning upon dilution. The second disadvantage is the one that is common to most indicators of this class, namely, the dyes that are used for screening are sensitive to light and hence undergo photo-chemical decomposition.

Cohen[1] investigated dye-mixtures of sulphonaphthaleins. He recommended mixtures of bromocresol purple with bromothymol blue and bromophenol blue and of cresol red with bromophenol blue as suitable mixed indicators. Kolthoff[4] reported a large number of combinations

in his book on acid-base indicators. It has, however, been suggested that all these indicators require to be stored in dark containers on account of the tendency of many dyes to decompose photochemically. An indicator which has recently come into great prominence is methyl purple marketed by Fleisher Chemical Company in the form of its solution in one pint ($\sim$ 0,5 litre) and quart ($\sim$ 1 litre) bottles.

No one seems to have investigated the use of sulfonated phthalocyanines as the dye-constituents of mixed indicators. The sulfonated phthalocyanines have certain distinct advantages to offer in this regard. On account of their high tintorial power and their large molecular weights, even a very small concentration of the dye should be able to screen efficiently the common color of the indicating substance. Secondly, the marked resistance of this class of dyes to photo-chemical decomposition obviates the necessity of storing its solutions in dark containers. It is for these reasons that the authors are prompted to study their applicability in mixed indicators.

The cobalt phthalocyanine sulfonate used in these investigations was kindly provided by Dr. H. Vollmann of Farbenfabriken Bayer. It is reported to be cobalt phthalocyanine-4-4′-4″-4‴-tetra-sulfonate, sodium salt about 92.5 percent pure. The other dye samples were kindly supplied by E. I. Dupont De Nemours and Company. *The copper phthalocyanine* is stated to be copper phthalocyanine 4-4′-4″-4‴-tetra-sulfonate, potassium salt 87.3 percent pure. No analytical data is available on the *magnesiumdye*. 0.1 percent solutions of these dyes are prepared in water and used in the following investigations. *The methyl red solution* is prepared by triturating 100 mg of the indicator in an agate mortar with 3.7 ml of 0.1 N sodium hydroxide solution. When the solid has dissolved the solution is made up to 100 ml.

Experimental

Mixed Indicators of Methyl Red with Copper, Cobalt and Magnesium Phthalocyanine Sulfonates

To determine the correct proportions in which the indicator and the dye are to be mixed, mixtures are prepared containing 4 :1, 3 : 2, 2 : 1, 1 : 1, 2 : 3 and 1 : 4 by volume respectively of the 0.1 percent dye and 0.1 percent methyl red solutions. The transformation interval and the color contrast of each of these indicators are studied by adding one drop of the mixture to 10 ml of a series of buffer solutions varying in p_H by 0.2 units. The results obtained are recorded in Table 1.

The mixtures showed a pink color on the acid side and a green at the other end. It will be seen from the above Table that with copper phthalocyanine sulfonate sharp color-contrasts are obtained when the indicator and the dye are mixed in either of the proportions 2 : 1, 3 : 2, or 1 : 1 by weight. This lattitude in the amount of the dye to be mixed with a fixed amount of the indicator compensates for the non-uniformity in composition of this class of dyes arising out of different degrees of sulfonation

under different conditions. On an average, 2 parts by weight of most commercially available samples of copper phthalocyanine sulfonate when mixed with 3 parts by weight of methyl red should make a good mixed indicator. This point has been verified by using two different commercial samples of copper phthalocyanine sulfonate (C. I. direct blue 87 Dupont and amanil fast turquoise LB Koppers Company, Inc.). 3 : 2-Mixtures of each of these dyes are prepared with methyl red. Color-contrasts observed in both of these cases are as sharp as those of the dye-mixture reported in the Table.

Table 1

Proportion of methyl red to dye	Mixtures of copper-dye		Mixtures of cobalt-dye		Mixtures of magnesium-dye	
	transformation interval p_H	color change	transformation interval p_H	color change	transformation interval p_H	color change
4:1	5.4—5.8	fair	5.2—5.7	excellent	5.1—5.5	fair
2:1	5.2—5.6	excellent	4.9—5.4	excellent	5.1—5.5	fair
3:2	5.2—5.6	excellent	4.9—5.4	fair	5.1—5.5	fair
1:1	5.0—5.4	excellent	4.9—5.4	fair	5.1—5.5	fair
2:3	4.6—5.5	fair	no pronounced color change		no pronounced color change	
1:4	no pronounced color change		no pronounced color change		no pronounced color change	

It will be further noticed from Table 1 that both cobalt and magnesium phthalocyanine sulfonates serve to improve the color change of methyl red indicator. On an average, about 1 part by weight of cobalt phthalocyanine sulfonate can be mixed with 3 parts of methyl red to give a good mixed indicator while in the case of magnesium phthalocyanine sulfonate not much distinction could be observed in color-contrast when the dye concentration is varied over wide limits.

Now the applicability of these indicator-dye mixtures in an actual acid-base titration is tested by carrying out a few titrations of hydrochloric acid against sodium hydroxide, using the 3:2 mixture of the copper dye, 3:1 mixture of the cobalt dye, and 3:2 mixture of the magnesium dye as indicators. An approximately decinormal solution of hydrochloric acid is prepared from its constant-boiling mixture. Different volumes of this solution are titrated with a sodium hydroxide solution prepared free of carbon dioxide and standarized against potassium acid phthalate. The results obtained are recorded in Table 2.

The results in Table 2 show that all three phthalocyanine dyes serve excellently well to improve the color change of methyl red. It has, however, been noticed that the magnesium-dye is least satisfactory on account of the comparatively poor color change it affords. It has been further noticed that the acid color with this dye-mixture fades in course of time. Although the cobalt-dye mixture gives an excellent color-contrast even with a small concentration of the dye, the copper

phthalocyanine sulfonate is to be preferred in practice on account of the comparative ease and cheapness with which it is available on the market. As reported earlier, the commercial analogues of this dye serve the purpose equally well.

Table 2. *Hydrochloric Acid vs. Sodium Hydroxide*
X ml of standard hydrochloric acid + carbon dioxide free water to make up a total volume of 100 ml + 4 drops of mixed indicator titrated with standard sodium hydroxide solution

Millimoles of HCl taken	Millimoles of HCl obtained		
	copper-dye mixture (3 : 2)	cobalt-dye mixture (3 : 1)	magnesium-dye mixture (3 : 2)
0.4996	0.4994	0.4996	0.4996
0.9992	0.9998	0.9990	0.9992
1.499	1.501	1.498	1.496
1.998	1.998	1.993	1.992
2.998	2.996	2.998	2.994

Table 3. *Hydrochloric Acid vs. Sodium Hydroxide*
X ml of standard hydrochloric acid + carbon dioxide free water to make up a total volume of 100 ml + 4 drops of the mixed indicators-titrated with standard sodium hydroxide solution

Millimoles of hydrochloric acid taken	Millimoles of hydrochloric acid obtained	
	mixture with dye I	mixture with dye II
1.434	1.435	1.434
2.151	2.150	2.154
4.301	4.306	4.303
5.018	5.018	5.018
5.736	5.737	5.728

Table 4. *Sodium Carbonate vs. Hydrochloric Acid*
X ml of sodium carbonate solution + water to make up a total volume of 100 ml + 3 drops of the commercial dye indicator mixture (dye I—II) titrated with standard hydrochloric acid. When the indicator just changes color the solution is boiled to expel the carbon dioxide, cooled rapidly under tap-water, and titration continued until a permanent pink color is obtained

Millimoles of sodium carbonate taken	Millimoles of sodium carbonate obtained	
	mixture with dye I	mixture with dye II
0.4995	0.4996	0.4995
0.9991	0.9982	0.9986
1.495	1.495	1.495
1.994	1.993	1.993
2.499	2.502	2.489

In order to establish this point we have prepared a mixture containing 2 parts by weight of C.I. direct blue 87 (Dupont) (dye I) and 3 parts by weight of methyl red (sodium salt). 60 mg of methyl red (sodium salt) and 40 mg of the commercial dye are intimately mixed together in an agate mortar, dissolved in water, and made up to 100 ml. A similar mixture is prepared using this time amanil fast

turquoise LB (Koppers Company, Inc.) (dye II). 3 to 4 drops of these indicators are found to give an excellent colorcontrast in a total titration mixture of 100 ml. A few typical titrations are carried out using these indicator mixtures. The results obtained are recorded in Tables 3, 4 and 5.

Table 5. *Borax vs. Hydrochloric Acid*

X ml of borax solution + carbon dioxide free water to make up a total volume of 100 ml + 3 drops of the commercial dye indicator mixture dye I—II titrated with standard hydrochloric acid

Millimoles of borax taken	Millimoles of borax obtained	
	mixture with dye I	mixture with dye II
0.5587	0.5592	0.5586
1.117	1.117	1.117
1.676	1.679	1.679
2.234	2.234	2.234
2.793	2.792	2.796

Titrations using Mixtures of Methyl Red with Commercial Samples of Copper Phthalocyanine Sulfonate

It is clear from the above Tables that the commercial copper phthalocyanine sulfonate can be succesfully used as the screening constituent of mixed indicators with methyl red. The impurities present in the dye samples do not interfere in the conventional acid-base titrations. The authors believe that this dye mixture can be prepared in bulk by preparing a uniformed solid mixture of the methyl red sodium salt and a commercial sample of copper phthalocyanine sulfonate in the proportion of 3 : 2 and pressing them into tablets of nearly uniform weight. A stock solution can then be prepared whenever required by dissolving one tablet in an aliquot volume of water.

Summary

The applicability of sulfonated phthalocyanines as the dye constituents of mixed indicators with methyl red is investigated.

Copper, cobalt and magnesium phthalocyanine sulfonates have been tried for this purpose and found to give very sharp color changes that can be observed in faded and artifical light as well.

Copper phthalocyanine sulfonate is especially recommended for this purpose on account of its easy availability on the market. A mixture containing 2 parts by weight of methyl red sodium salt and 3 parts of the commercial copper phthalocyanine sulfonate is suggested as a useful mixed indicator in all acid-base titrations where methyl red is used.

Acknowledgement. Our grateful thanks are due to the Research Corporation for their generous award of the Frederic Cottrell Grant which made this work possible.

We wish to thank Messrs. Dupont De Nemours and Company, Koppers Company, Inc., and Dr. H. Vollmann of Farbenfabriken Bayer for the free gift of the dye-samples used in these investigations.

References

[1] Cohen, A.: J. Amer. chem. Soc. **44**, 1851 (1922). — [2] Hickmann, K. C. D., and R. P. Linstead: J. chem. Soc. (London) **121**, 2502 (1922). — [3] Kirschnick, C.: Chemiker-Ztg. **31**, 960 (1907). — [4] Kolthoff, I. M.: Acid-Base Indicators, Macmillan Co. 1937, p. 173. — [5] Luther, R.: Chemiker-Ztg. **31**, 1172 (1904).

T. P. Sastry, Associate Professor, Chemistry Department, Texas Southern University, Houston 4, Texas (USA)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Über das Remissionsverhalten pulverförmiger Salze im UV berichten T. R. Griffiths, K. A. K. Lott und M. C. R. Symons[1]. Als Vergleichsstandard benutzen die Verff. nicht das übliche Magnesiumoxyd, sondern fein gepulvertes Lithiumfluorid, das besonders unter 240 nm ein erheblich größeres Remissionsvermögen zeigt als Magnesiumoxyd. Zur Aufnahme der Spektren werden die Salze im Achatmörser mit Lithiumfluorid fein zerrieben. Der Zusatz von Lithiumfluorid richtet sich nach der Höhe der gemessenen Extinktion; sie soll nicht größer als 0,6 sein. Gemessen wurden die Spektren von Kaliumjodid ($\lambda_{max} \sim 225$ nm), Cadmiumjodid (λ_{max} 260 und 225 nm), Bariumchromat und Kaliumchromat (λ_{max} 373 und 270 nm), Kaliumperjodat, Kaliumjodat und Dinatriumparaperjodat ($\lambda_{max} \sim 300$ nm), Natriumperoxyd (kein definiertes Absorptionsmaximum), Natriumozonid ($\lambda_{max} \sim 440$ nm) Natriumdithionit und Natriummetabisulfit ($\lambda_{max} \sim 260$ nm) und Natriumdithionat (keine Absorption bis 220 nm). Mit einigen Ausnahmen stimmen die Remissionsspektren mit den Absorptionsspektren der Lösungen überein. Das gilt besonders für das Natriumozonid, bei dem dasselbe Absorptionsspektrum im flüssigen Ammoniak gefunden wurde. Sehr entscheidend für das Remissionsspektrum ist die Struktur der Oberfläche. Dadurch ist die analytische Anwendung begrenzt. Andererseits ist dieser Nachteil für das Studium von Oberflächenerscheinungen von besonderem Interesse.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1338—1341 (1959). Univ. Southampton (England). H. Specker

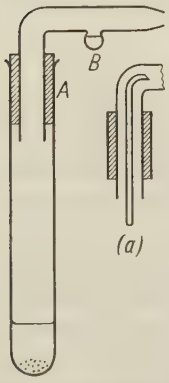


Abb. 1. Anordnung zum Nachweis von Gasen nach Williams und Stock

Zum Nachweis von Gasen in der qualitativen Analyse beschreiben T. R. Williams und J. T. Stock[1] eine einfache Anordnung (Abb. 1). Ein gebogenes Glasrohr von 6 mm äußerem Durchmesser wird auf das Reagensglas, in dem die Gasentwicklung stattfindet, mit einem Gummistopfen (*A*) aufgesetzt. In die Vertiefung *B* gibt man mit einer Pipette 0,05—0,1 ml Reagenslösung. Das Gas streicht dann über die Oberfläche, und die gewünschte Reaktion tritt ein. Reagenspapiere können auch, wie es (*a*) zeigt, in das Glasrohr gesteckt werden. Wenn man mit einer Reagensflüssigkeit arbeitet, kann man noch, um störende Spritzer aus der Reaktionsmischung abzufangen, kurz unterhalb der Biegung mit Hilfe eines 3 cm langen Pfeifenreinigers ein trockenes, unbehandeltes

Papier aufhängen. Tränkt man dieses Papier noch mit einer geeigneten Absorptionsflüssigkeit, so kann man aus Gasgemischen bestimmte Gase entfernen. Zum Beispiel kann man bei der Dehydrierung von Oxalsäure mit konz. Schwefelsäure das CO_2 an einem mit Natronlauge getränkten Papier absorbieren und das CO nachweisen, indem man es an der Mündung des Glasrohres ansteckt.

[1] J. chem. Educat. **36**, 384 (1959). Univ. Storrs, Conn. (USA).

MARGOT ZIMMERMANN

Gaschromatographie. E. M. FREDERICKS, M. DIMBAT und F. H. STROSS[1] bemerken zur Arbeit von N. H. RAY[2] über die Verwendung verschiedener Trägergase und die dann in der Gaschromatographie beobachtete Empfindlichkeit (*S*-Wert[3]), daß ein Unterschied besteht, ob der Brückenstrom des Hitzdrahtdetektors oder dessen Temperatur konstant gehalten werden. In der Praxis wird im allgemeinen das letztere ausgeführt. Bei der Untersuchung einer C_4-Kohlenwasserstoffmischung unter den gleichen Bedingungen bei konstantem Brückenstrom von 150 mA ergab sich für Argon als Trägergas ein *S*-Wert von 252 und für Helium ein solcher von 300. Bei Verwendung von Helium als Trägergas und einer Brückenstromstärke von 350 mA konnte ein *S*-Wert von etwa 3000 errechnet werden, der den bekannten Empfindlichkeitsunterschied zwischen Helium und Argon von etwa 10:1 erkennen läßt. So hohe Brückenstromstärken für Argon, Stickstoff oder Kohlendioxyd zu verwenden, ist unmöglich, da dann die Drähte zerstört würden.

[1] Nature (London) **184**, Nr. 4688, 54 (1959). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). — [2] RAY, H. N.: Nature (London) **182**, 1663 (1958). — [3] DIMBAT, M., P. E. PORTER u. F. H. STROSS: Analyt. Chemistry **28**, 290 (1956); vgl. diese Z. **154**, 36 (1957).

D. JENTZSCH

J. F. HANLAN und M. B. FREEMAN[1] stellen theoretische *Betrachtungen über die Gasadsorptionschromatographie* an. Es wird dabei gefunden, daß das „Retentionsvolumen" leicht ausgedrückt werden kann durch das „scheinbare Volumen" in der Gleichung des Zustandes für physikalische Adsorption bei hoher Temperatur. Durch Normierung gelingt es, die Wechselwirkung verschiedener Gase mit Aktivkohle Columbia L auf einer Geraden darzustellen.

[1] Canad. J. Chem. **37**, 1575—1588 (1959). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

D. JENTZSCH

L. A. DU PLESSIS und A. H. SPONG[1] berichten über die *Verdrängung von Feuchtigkeit vom Trägermaterial durch Ammoniak* bei gaschromatographischen Untersuchungen des letzteren. An der Vorderflanke der Ammoniakbande wird eine kleine Zone beobachtet, die dem Wasser zugeschrieben wird. Sie variiert in der Höhe mit der Arbeitstemperatur und der Vortrocknung des Trägergases. — *Arbeitsbedingungen.* Die verwendete Säule war 92 cm lang und hatte 0,6 cm ⌀. 3,2 Gew.-% Zinkoleat waren auf granuliertem Kupfer (30—60 mesh) niedergeschlagen. $8{,}9 \cdot 10^{-5}$ Mol Ammoniak wurden zur Untersuchung aufgegeben. Das Trägergas Stickstoff strömte mit 130 ml/min und war bei Säulentemperatur (109—180° C) oder in einer Kühlfalle mit flüssigem Sauerstoff getrocknet. Andere stationäre Phasen (Kupferoleat oder Nickelstearat auf Kupfer, „Accolube 93 C", [Zinkdialkyldithiophosphat in Mineralöl] auf Glaskugeln) zeigten die gleichen Erscheinungen.

[1] Chem. and Ind. **1959**, 1246. Univ. of Cape Town

D. JENTZSCH

Analyse kohlenwasserstoffhaltiger Gase durch Gaschromatographie. G. SCHARFE[1] beschreibt die gaschromatographische Analyse von Crackgasen, die bis zu 40 Komponenten enthalten. Die Analyse dieser Gemische geschah früher nach PODBIELNIAK-ORSAT und ist jetzt durch Verwendung von 12 Säulen, die wahlweise einzuschalten

sind und eine verschiedene Länge und Beschickung haben, gaschromatographisch möglich. Beispiele für die einzelnen Chromatogramme, relative Retentionszeiten der untersuchten Komponenten und die quantitativen Auswertungen sind im einzelnen beschrieben. Die Apparatur ist 5 m breit, 2 m hoch und enthält 12 Analysiereinheiten, 12 Brückengeräte und 4 1 m V-Kompensographen (Linienschreiber). Die so gemachten Erfahrungen wurden für die Konstruktion des Gaschromatographen der Fa. Siemens und Halske AG ausgenützt.

[1] Erdöl u. Kohle **12**, 723—728 (1959). Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen. D. Jentzsch

Papierchromatographie. L. S. Bark und R. J. T. Graham[1] untersuchen den Einfluß von Substituenten auf das chromatographische Verhalten von *Phenoxyessigsäuren* in Lösungsmittelgemischen von n-Butanol mit Wasser oder Ammoniak. Die Versuche beziehen sich auf *Phenoxyessigsäure, o-Chlor-, p-Chlor-, 2,4-Dichlor-, 2,4,6-Trichlor-, p-Methyl-, 2,4-Dimethyl- und 2,3,5-Trimethyl-phenoxyessigsäure.* Als Lösungsmittel dienen n-Butanol gesättigt mit 1. Wasser, 2. 1,5 n NH_4OH, 3. 3 n NH_4OH. Chromatographiert wird aufsteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 $13^1/_2$ Std bei 20° C. Zur Entwicklung wird mit einer 0,04%igen Lösung von Bromkresolpurpur in einem (1 + 5)-Gemisch von Formaldehyd und abs. Äthanol behandelt und dann Ammoniakdämpfen ausgesetzt. Die Säuren erscheinen als gelbe Flecke auf purpurfarbenem Untergrund, dessen Farbe rasch verblaßt, aber durch Ammoniakdämpfe wieder hergestellt werden kann. — Die Versuchsergebnisse bestätigen die Regel, daß die R_M-Werte linear abhängig sind von der Zahl der Substitutionsgruppen ($R_M = \log [(1 - R_f)/R_f]$). Mit steigendem Ammoniakgehalt des Lösungsmittels nehmen die R_f-Werte zu.

[1] Analyst **84**, 454—455 (1959). Derby and District College of Technology, Green Lane, Derby. A. Kurtenacker

Zur quantitativen Bestimmung von gesätt. Fettsäuren, anorganischen Phosphaten und Glucose-1-Phosphaten auf Papierchromatogrammen beschreiben Z. J. Zubrzycki, A. Z. Budzyński und I. G. Campbell[1] eine *radiochemische* Methode. Die Verff. behandeln das fertige Chromatogramm[2] (bei Phosphaten nach J. P. Ebel und Y. Volmar[3] hergestellt) 15 min lang mit 15 ml gesätt. *Silberacetatlösung*, waschen die Papierchromatogramme 5 mal mit Wasser, setzen zu jedem Chromatogramm 15 ml 0,01 m *Kaliumjodidlösung* (3 µl $K^{131}J$/ml), waschen nach 15 min 3mal mit Wasser und trocknen im Dunkeln bei 20° C. Die Vermessung der β-Aktivität mit einem 2 mm-Spalt geschieht nach dem früher beschriebenen Verfahren[4] der Verff. — Weil bei dieser Methode zunächst die Silbersalze auf den Chromatogrammen gefällt und anschließend diese Salze zu dem unlöslicheren Silberjodid umgewandelt werden, schlagen die Verff. den Namen „*Doppel-Zersetzungs-Radiochromatographie*" für ihre neue Methode vor. — Die integrierte Aktivität jedes Fleckens auf dem Chromatogramm ist dem Gehalt des Fleckens an zu bestimmender Substanz linear proportional. Die maximale Aktivität (gemessen bei Peakmaximum) ist dem Logarithmus des Fleckengehaltes bei Fettsäuren und Phosphaten, nicht aber bei Glucose-1-phosphat, proportional. — Die Verff. beschreiben im Original Versuche mit Palmitin-Stearin- u. a. Fettsäuren, Ortho-Phosphat, Pyrophosphat, Trimetaphosphat und Hypophosphat.

[1] Talanta (London) **2**, 165—170 (1959). Inst. Nuclear Res., Warschau (Polen. — [2] Budzyński, A. Z., u. Z. J. Zubrzycki: Chem. Analit. (Warszawa) (im Druck). — [3] C. R. Acad. Sci. **233**, 415 (1951); vgl. diese Z. **136**, 290 (1952). — [4] Z. Int. Konf. frdl. Verw. Atomenergie, P/1588 Genf, 1958. Klaus Brodersen

Coulometrische Titrationen. A. J. Bard und J. J. Lingane[1] haben die früher beschriebene *coulometrische Titration mit elektrisch erzeugten Zinn(II)-Ionen*[2] auch auf die Bestimmung von *Gold(III)* und *Vanadium(V)* angewendet. Analysiert wird Goldlösung am besten in 4 m NaBr-Lösung, die 0,2 m an Zinntetrachlorid und 0,3 n an Salzsäure ist. Das Zinn wird an einer Goldelektrode (1 cm^2) reduziert (10—65 mA für 1—5,27 mg Au in 70—110 ml, 100 mA an 4 cm^2 großer Goldelektrode für 22,6 mg Au), der Äquivalenzpunkt wird entweder potentiometrisch oder amperometrisch (2 Goldelektroden von je 1 cm^2 mit 150 mV) abgelesen. Er kann auch spektralphotometrisch bei 400 nm bestimmt werden, wenn ein Fehler von etwa + 2% zugestanden werden kann. Die Genauigkeit liegt in den anderen Fällen bei ± 0,3%. — Vanadium läßt sich in der gleichen Grundlösung titrieren, wenn der Äquivalenzpunkt potentiometrisch bestimmt wird und wenn der Grundlösung vor der Analyse V^{IV} in Form von Vanadylsulfat zugesetzt wird. 0,5—5,5 mg V^{V} in 70—110 ml werden mit 10—68 mA auf ± 0,2% genau erfaßt, 0,5 mg noch auf ± 0,8%. Die Vanadiumtitration kann auch spektrophotometrisch durch Messung bei 390 nm durchgeführt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 581—587 (1959). Harvard Univ. Cambridge, Mass. (USA). — [2] Bard, A. J., u. J. J. Lingane: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 463 (1959); vgl. diese Z. **173**, 155 (1960). K. Cruse

Über voltametrische, potentiometrische und amperometrische Studien an einer rotierenden Aluminiumelektrode berichten I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti[1]. Verwendet wird ein 1,5 mm starker und 10 cm langer Al-Draht (99,99%), der bis auf 5 mm in ein Glasrohr eingeklebt ist und dessen Anschluß an die Meßapparatur durch ein Stahlstück am oberen Ende und Quecksilber vermittelt wird. Die Elektrode wird mit Schmirgelpapier poliert, 30 min in konz. Salpetersäure belassen und dann kräftig gewaschen. Am besten reproduzierbare Voltammogramme werden erhalten, wenn die Elektrode vor der Verwendung 20 min in 0,02 m ÄDTA-Lösung mit 0,2 m Essigsäure (p_H 3) belassen und dann in dieser Lösung je 1 min anodisch und kathodisch vorpolarisiert wird. An Strom-Spannungskurven in verschiedenen Grundlösungen wird gezeigt, daß die rotierende (600 U/min) Elektrode anodisch wie kathodisch stark polarisierbar ist. Sie wird nur durch OH- und F-Ionen depolarisiert (bei stark negativem Potential). In saurer Lösung liefern Fluoride gut definierte anodische Diffusionsströme, bei Anwesenheit eines OH-Überschusses ($p_H > 9$) arbeitet die Elektrode als p_{OH}-Indicator (anodische Stufe).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 17—24 (1959). Univ. Minneapolis, Minn. (USA). K. Cruse

I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti[1] haben die *Studien an der rotierenden Aluminium-Drahtelektrode*[2] fortgesetzt und über den Einfluß von Fluoridzusätzen auf das Elektrodenpotential in sauren Pufferlösungen in Abhängigkeit vom p_H-Wert berichtet. Analytisch interessiert besonders das Resultat, daß starke und mittelstarke Säuren an der Al-Elektrode potentiometrisch analysierbar sind, daß die Polarisationsvorgänge bei Anwesenheit von Fluorid (in saurer Lösung) schneller ablaufen, daß aber ohne Fluoridzusatz meist genauer titriert werden kann (2%). Die Lösungen müssen frei von Sauerstoff sein; die Al-Elektrode ist in dieser Hinsicht also der Glaselektrode unterlegen. — Die Depolarisation der Elektrode durch Hydroxylionen mit einem ausgeprägten Diffusionsstrom bei — 1,0 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode ermöglicht auch amperometrische Titrationen von Säuren, deren Dissoziationskonstanten über 10^{-6} liegen müssen, mit starker Base. 0,001 n Salzsäure läßt sich z. B. mit 0,1 n Natronlauge auf 2% genau titrieren, 0,00025 n

Kaliumhydrogenphthalatlösung noch auf 5% genau. Auch die Titration von Säuregemischen wird erörtert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 155—165 (1959). Univ. Minneapolis, Minn. (USA). — [2] Kolthoff, I. M., u. C. J. Sambucetti: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 17 (1959); vgl. vorstehendes Referat. K. Cruse

Polarographie. N. Tanaka, R. Tamamushi und M. Kodama[1] haben die *Eignung einer rasch tropfenden Quecksilberelektrode* (RADME) bei der Polarographie mit Gleichstrom und mit Wechselstrom untersucht und die Ergebnisse denen mit einer gewöhnlichen Tropfelektrode ($t = 5{,}41$ sec, 1,824 mg/sec in 0,1 m KCl-Lösung bei $-0{,}5$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, 55 cm Hg-Säule) gegenübergestellt. Die Tropfzeit zweier RADME lag bei 0,86 bzw. 0,98 sec, entspr. 16,98 bzw. 16,83 mg/sec bei 40 cm Hg-Säule. Die Abhängigkeit des Polarogramms von Pb-, Cd-Lösungen in 0,1 m KNO_3-Lösung, sowie von Trioxalatoferrat(III)-Lösungen in 0,5 m Kaliumoxalatlösung von der Tropfzeit, von der Konzentration und vom Zusatz an Gelatine oder Polyoxyäthylenlauryläther (LEO) bei Verwendung von Gleichstrom wird eingehend untersucht, der Einfluß des Spüleffekts diskutiert. Bei einem Gehalt von $2 \cdot 10^{-5}$ m LEO sind die Diffusionsströme für Pb und Cd in 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-5}$ m Lösung der Konzentration proportional. In der Wechselstrompolarographie (Yanagimoto Y-GR Modell 2 Galvarecorder) werden mit einem Spannungsdurchlauf von 3 mV/sec an der RADME gute und für $2 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-3} m Pb- und Cd-Lösungen in 1 m KNO_3-Lösung der Konzentration proportionale Spitzenströme erhalten. Hohe LEO-Gehalte ($> 2 \cdot 10^{-5}$ m) erniedrigen die Spitzenhöhe. Die Höhe der Quecksilbersäule hat an der RADME keinen Einfluß auf die Spitzenhöhe, der Spüleffekt ist hier also vernachlässigbar. Die Anwendung der RADME wird daher in der Wechselstrompolarographie besonders empfohlen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 573—580 (1959). Tohoku Univ., Sendai, (Japan). K. Cruse

J. Doležal und J. Zýka[1] berichten zusammengefaßt über die Methodik der *oscillographischen Polarographie* in der chemischen Analyse. Erörtert werden dabei die verschiedenen Durchführungsmethoden des Heyrovský-Verfahrens, speziell die Funktion des Polaroskops der Fa. Křižík, Prag, ferner der Nachweis anorganischer Verbindungen in Orientierungsanalysen. Es wird auch auf die Heranziehung der $dV/dt - f(V)$-Kurven zur Beobachtung von Titrationsreaktionen hingewiesen, ebenso auf das Verfahren von L. Molnar[2] und auf die Verwendung der Methode zu acidimetrischen Titrationen nach A. Berka und J. Zýka[3]. Ausführlich wird die Methode der Vergleichstitration (Titration bis zur Deckung zweier Oscillogramme) nach R. Kalvoda und J. Macků[4] zur Ausführung quantitativer Analysen beschrieben, einschließlich der apparativen Verbesserungen durch R. Kalvoda[5].

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **60**, 189—196 (1959). Univ., Prag (ČSR). — [2] Chem. Zvesti **8**, 912 (1954). — [3] Československ. Farmac. **4**, 305 (1955); vgl. diese Z. **151**, 203 (1956). — [4] Chem. Listy **48**, 379, 1321 u. 1688 (1954); vgl. diese Z. **143**, 283 (1954). — [5] Chem. Listy **49**, 759, 1631 (1955); vgl. diese Z. **154**, 134 (1957). K. Cruse

Hochfrequenztitrationen. Eingehende Untersuchungen zur *Silberbestimmung* nach der Methode der Hochfrequenztitration haben A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee[1] ausgeführt. Titriert wird mit einem im einzelnen ausführlich beschriebenen Gerät, das eine Modifizierung des Titrators nach J. L. Hall[2] darstellt und bei 5,77 MHz arbeitet. Untersucht wird die Titration von Silber mit KCl, KBr, KJ, KCN, Ammoniumrhodanid, Kaliumchromat, Bismuthiol I, Bismuthiol II, 2-Mercaptobenzimidazol und mit 2-Mercaptobenzothiazol, meist in 0,05 m Lösung für

10 ml 0,01 n Silbernitratlösung in 70 ml. Mit KCl, KBr, KJ und NH_4SCN werden ausgezeichnete Knickpunkte im Titrationskurvenverlauf gefunden. Dagegen liefern Chromat, Bismuthiol I und 2-Mercaptobenzimidazol keine brauchbaren Resultate. Die Titration von Silbernitrat mit KCN gibt zu niedrige Resultate. Wird aber KCN vorgelegt und mit $AgNO_3$ titriert, so sind die Ergebnisse sehr genau. Bei Titrationen mit Bismuthiol II und 2-Mercaptobenzothiazol darf der Ag-Gehalt nicht über 15 mg in 70 ml liegen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 511—514 (1959). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 1244 (1952); vgl. diese Z. **140**, 285 (1953).

K. Cruse

A. K. Majumdar und B. K. Mitra[1] haben in Ergänzung zu Untersuchungen zur Silberbestimmung[2] mittels Hochfrequenztitration über die *Bestimmung von Ba, Pb, Tl, Ca, Ce, Cu und Ag* nach dieser Methode berichtet und an Titrationen von Pb, Ba und Tl mit Kaliumchromatlösung ($3{,}5 \cdot 10^{-2}$ m), von Ca und Ce mit Ammoniumoxalatlösung ($5—7 \cdot 10^{-2}$ m), bei einem Gehalt von 30% Äthanol, und von Cu und Ag mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (0,02 m) festgestellt, daß die erreichte Genauigkeit mit derjenigen bei klassischen gravimetrischen oder volumetrischen Methoden vergleichbar ist. Bei dem verwendeten Gerät[2], das bei etwa 6 MHz arbeitet, sinkt die Genauigkeit jedoch, wenn mehr als 20 mg Pb, Ba oder Ag, mehr als 50 mg Tl und mehr als 10 mg Ca oder Cu in 70 ml titriert werden, oder wenn der Ce(III)-Gehalt nicht zwischen 10 und 40 mg in 70 ml liegt. Die optimalen p_H-Werte liegen für Pb, Cu und Ag bei 5—6,5, für Tl und Ba bei 6—6,5 und für Ca bei 5,5.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 29—32 (1959). Jadavpur Univ., Calcutta, (Indien). — [2] Majumdar, A. K., u. A. K. Mukherjee: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 511 (1959); vgl. das vorstehende Referat.

K. Cruse

Massenspektrometrie. J. M. Gillette[1] empfiehlt zur Ausrechnung massenspektrometrischer Analysen die *Verwendung der IBM 650-Rechenmaschine.* Das Rechenverfahren beruht auf der Gauss-Seidelschen Methode. Für Routineanalysen ist eine Rechenzeit zwischen 30 sec und 3 min erforderlich. Die Eingabe der Rechenwerte erfolgt mittels Lochkarten.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1518—1521 (1959). Tidewater Oil Co., Los Angeles S, Calif. (USA).

J. Rasch

J. Okamoto, M. Kakuta, N. Morito, Y. Nakajima, H. Tsuyama und H. Onuki[1] untersuchten auf massenspektrometrischem Wege die *isotopische Zusammensetzung von Zink.* Festes Zink(II)-chlorid wurde zu diesem Zwecke verdampft und durch Elektronenstoß ionisiert. Die Häufigkeiten wurden nach der Peakhöhe der $ZnCl_2^+$-Gruppe berechnet, da Zn^+ und $ZnCl^+$ häufig durch den Untergrund beeinflußt werden. Als Werte für die natürliche Isotopenzusammensetzung (Herkunft der Probe nicht bezeichnet) werden gefunden: ^{64}Zn 49,77%, ^{66}Zn 27,19%, ^{67}Zn 4,07%, ^{68}Zn 18,54% und ^{70}Zn 0,41%. Außerdem wird noch die Untersuchung einer Probe beschrieben, die durch elektromagnetische Isotopentrennung erhalten wurde. ^{64}Zn wurde hierbei auf 82,12% angereichert gefunden. Gründe für die unzureichende Trennung werden erörtert.

[1] Jap. Analyst 8, 445—449 (1959). (Nach engl. Zus.fass. refer.) [Japanisch]. Hitachi Central Research Laborat.

J. Rasch

In einer Übersicht über Ursprung und Entwicklung von Säure-Base-Indicatoren weist F. Szabadváry[1] darauf hin, daß die ersten Beobachtungen über Farbänderung von Pflanzensäften im Zeitalter der Iatrochemie im Zusammenhang mit der Einteilung der Stoffe in Säuren, Basen und Salze erfolgten. R. Boyle verwendete zuerst bewußt Pflanzensäfte, wie Veilchen, Kornblume, Fernambukholz,

Cochenille, Lackmus usw., beschrieb die Farbänderung auf Einwirkung von Säure und nannte die entgegengesetzt wirkenden Stoffe „Alcalisata". C. NEUMANN benutzte Veilchensyrup zur Beobachtung des Säure-Basen Verbrauches und nannte das Produkt Sal neutrum (1727). Zu Beginn des 19. Jahrh. verwendete H. DESCROIZILLES zur Alkalibestimmung Veilchensaft als Indicator und führte die erste maßanalytische Bestimmung aus. Forschen nach synthetischen Indicatoren ergab die Anwendung von Phenolphthalein (1877), Methylorange (1878). Die Erkenntnis der verschiedenen Umschlagspunkte führte zur Unterscheidung von säure- und basenempfindlichen Indicatoren und die Ostwaldsche Theorie erklärte die Ursache des Farbenwechsels. Dieser Vorgang führte zu weiteren Theorien (HANTZSCH, KOLTHOFF), aber der Zusammenhang des Farbenwechsels mit der Wasserstoffionenkonzentration, bzw. mit dem von SOERENSEN eingeführtem p_H war erwiesen. Die p_H-Bestimmung mittels Indicatoren erneute die Suche nach neuen Verbindungen und leitete zur Einführung von Methylrot und Sulfophthaleinen. Zur Bestimmung des Umschlagspunktes gefärbter Lösungen wurden letzthin chemiluminescierende Stoffe empfohlen.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **20**, 253—259 (1959). Techn. Univ. Budapest (Ungarn). J. PLANK

Die früher beschriebenen Titrationen starker Säuren mit Tetrabutylammoniumhydroxydlösung haben R. H. CUNDIFF und P. C. MARKUNAS[1] durch neue Versuche ergänzt, in denen vor allem die Eignung dieser Base zur Analyse von Gemischen starker Säuren herausgestellt wird. Stets werden 0,7—0,9 mval Säure insgesamt in 50 ml *Pyridin* gelöst und unter Stickstoff mit 0,1 m Lösung der Base (Herstellung[2]) titriert. Ist eine Säure in Pyridin unlöslich, so wird sie zunächst in 1,5 ml Wasser gelöst. Gemische von *Salpeter-* und *Schwefelsäure* (1 : 4 bis 7 : 1), von *Phosphorsäure* und *Schwefelsäure* (1 : 1,5 bis 2 : 1), von *Phosphorsäure* und *p-Toluolsulfonsäure* (1 : 0,8 bis 1 : 6) zeigen Potentiogramme mit zwei bzw. drei ausgezeichnet auswertbaren Sprungstellen. Aber auch Gemische von *Schwefelsäure* mit *Salzsäure, Überchlorsäure, Benzolsulfonsäure, 3-Amino-p-toluolsulfonsäure, Naphthalin-β-sulfonsäure, Sulfaminsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure* und *Benzolsulfonylchlorid*, oder von *Phosphorsäure* mit *Salpetersäure* oder *Salzsäure* lassen sich nach dieser Methode ausgezeichnet titrieren. Der Fehler liegt nur in Ausnahmefällen bei 1%, in der Regel darunter. Auch Gemische von p-Toluolsulfonsäure mit Propionsäure und p-Benzylphenol als Dreikomponentensystem werden mit guten Ergebnissen analysiert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 506—510 (1959). R. J. Reynolds Tobacco Co., Winston-Salem, N. C. (USA). — [2] CUNDIFF, R. H., u. P. C. MARKUNAS: Analyt. Chemistry **30**, 1447, 1450 (1958); vgl. diese Z. **168**, 123 (1959). K. CRUSE

Die Alkoholtension in den Systemen Äthanol-Wasser-Calciumchlorid und Äthanol-Calciumchlorid haben E. SCHULEK, E. PUNGOR, J. TROMPLER und L. I. KONKOLY THEGE[1] im Rahmen ihrer Untersuchungsreihe „Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme" gemessen[2]; außerdem haben sie auch die Viscositäten in der flüssigen Phase des Dreikomponentensystems bestimmt. Bei niedrigen Calciumchloridmolenbrüchen besitzen die Verlaufe der Alkoholtension und der Viscosität des Dreikomponentensystems den gleichen Charakter wie die des Systems Äthanol-Wasser. Bei höheren Calciumchlorid- und Alkoholmolenbrüchen treten in den Tensionskurven und auch in den Vicsositätskurven starke Abweichungen ein, die durch die Bildung des Alkoholato-Calcium-chloridkomplexes erklärt werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 706—711. Univ. Budapest (Ungarn). — [2] SCHULEK, E., J. TROMPLER, L. I. KONKOLY THEGE u. E. PUNGOR: Mikrochim Acta **1959**, 22, vgl. diese Z. **171**, 364 (1959/60). A. KURTENACKER

Der Verlauf einer Extraktion mit Lösungsmitteln kann, wie M. Oosting[1] zeigt, durch zwei Gleichungen quantitativ beschrieben werden. Die Gleichungen gelten für die Extraktion eines Metallions M^+ mit einem organischen Reagens HR in einem nicht mischbaren Lösungsmittel. Das Reagens soll nach $HR \rightleftharpoons H^+ + R^-$ dissoziieren zu einem Betrag, der durch die Dissoziationskonstante K^a_{HR} gegeben ist. Die ausführlich entwickelten Gleichungen lauten in vereinfachter Form für den Fall, daß das Reagens eine sehr schwache Säure ist und aus stark saurer Lösung ausgeschüttelt wird:

$$R^- = \frac{K^a_{HR} \cdot f \cdot B}{H^+(f + E_{HR})} \text{ und } \frac{m^{\prime}_{\text{unextr.}}}{a} = \frac{f L_{MR}}{R^- \cdot MR_{o\ \text{gesätt.}} + f L_{MR}}$$

Darin bedeutet R^- die Konzentration des Reagensanions in der wäßrigen Phase, $f = V_w/V_o$ (V_w = Volumen der wäßrigen Metallsalzlösung, V_o = ml des nicht mischbaren Lösungsmittels), B ist die Konzentration von HR (b mMole) $B = b/V_w$, E_{HR} ist der Verteilungskoeffizient des Reagenses, $m^{\prime}_{\text{unextr.}}$ ist der nicht extrahierte Anteil des Metallions oder der „Extraktionsfehler", a ist die in V_w enthaltene Menge des Metallions (in mg-Ionen), L_{MR} ist das Löslichkeitsprodukt, das den Betrag der Reaktion zwischen Metallion und Reagensanion: $M^+ + R^- \rightleftharpoons MR$ bestimmt, $MR_{o\ \text{gesätt.}}$ ist die Sättigungskonzentration von MR in der organischen Phase. Anwendungsbeispiele werden nicht gebracht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 301—308 (1959). Analyt. Research Inst. T.N.O. Rijswijk (Niederlande). A. Kurtenacker

Über die Anwendung der Papierionophorese mit 50 V/cm Spannungsgefälle zur Trennung von bei oxydativem Abbau mit Kaliumpermanganat entstehenden Abbausäuren (Dicarbonsäuren) haben H. Michl und G. Högenauer[1] berichtet. Verwendet wird die früher beschriebene Apparatur mit zwei Glasplatten[2] und Temperierung auf 10° C. Die Abbausäuren werden durch Aufnahme in Lauge und Ausäthern nach dem Ansäuern angereichert, eventuell auch einer Hochvakuumdestillation unterworfen, um flüchtige Säuren abzutrennen und Polycarbonsäuren zu Dicarbonsäuren umzusetzen, die leichter nachweisbar sind. Der Papierstreifen (Schl. & Sch. 2043 B) soll im Gewichtsverhältnis 1:1 bis 1:1,2 mit Pufferlösung angefeuchtet sein, deren p_H-Wert in der Nähe des p_K-Wertes der Säuren liegen soll. Gemische aus 5,5 ml Eisessig und 1,5 ml Pyridin bzw. 2,5 ml Pyridin (p_H 3,9 bzw. 4,15) sind als Puffer gut geeignet. Nach 0,5—1 Std Elektrolyse wird bei 120 °C getrocknet und mit einem Gemisch aus 10 mg Glucose und 5 mg Arabinose in 6 ml Äthanol-Butanol 1:1, 0,5 ml Anilin enthaltend, besprüht. Nach kurzem Erhitzen auf 140° C sind die Säuren als braune Zonen erkennbar. Als Sprühmittel eignet sich auch ein Gemisch aus 2 g Glucose und 2 ml Anilin in 50 ml Butanol-Äthanol-Wasser (6:2:2). Stets wird Malonsäure als Vergleichssubstanz verwendet, deren scheinbare Beweglichkeit zu $1{,}05 \cdot 10^{-4}$ bei 10° C und $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ $cm^2\ V^{-1}\ sec^{-1}$ bei 40° C angegeben ist. Schwer lösliche Säuren werden bei 40° C und nur 25 V/cm getrennt. Festgestellt wurden die Relativgeschwindigkeiten von *Äthylmalonsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Diäthylmalonsäure, Dimethyladipinsäure, Glutarsäure, Hexan-β,β,ε,ε-tetracarbonsäure, Methylmalonsäure, Oxalsäure, Pimelinsäure, Benzoesäure, Isophthalsäure und Phthalsäure,* von den letzten drei Säuren auch bei 40° C.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 380—383 (1959). Univ. Wien (Österreich). — [2] Michl, H.: J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 93 (1958), vgl. diese Z. **165**, 125 (1959); vgl. auch diese Z. **159**, 377 (1958). K. Cruse

Eine Apparatur zur Herstellung von destilliertem Wasser mit Polyäthylen-Kühler und -Destillatauffanggefäß beschreiben J. V. Jordan und G. D. Wyer[1]. Die Verff. destillieren aus einem 4 Liter-Pyrex-Glaskolben mit Hilfe einer elektrisch

betriebenen Heizhaube und kondensieren in einem Polyäthylenrohr mit Wasserkühlmantel. In das Kondensationsrohr gelangt nur Wasserdampf, so daß die Verff. bei Destillation im Helium- oder Stickstoffstrom sehr reines Wasser gewinnen ($13 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$), dessen Reinheitsgrad dem eines Wassers entspricht, das mit einem Mischbett-Ionenaustauscher erhalten wird. Zur Destillation von 1 Liter Wasser werden 90 min benötigt.

[1] Chemist-Analyst **48**, 39—41 (1959). Univ. Moscow, Id. (USA).

KLAUS BRODERSEN

Auf die Verwendung eines i-Q-Schreibers für coulometrische Schnellanalysen bei konstantem Potential weist S. HANAMURA[1] hin. Die nähere Beschreibung dieses Gerätes soll noch erfolgen[2]. Da die aufgewendete Strommenge Q der Differenz der Stromstärke i zur Zeit O und zur Zeit t proportional ist, braucht die Elektrolyse nur kurze Zeit abzulaufen: Die Extrapolation auf $i = O$ liefert dann einfach den zugehörigen Q-Wert als Abszissenabschnitt. Vorausgesetzt ist hierbei, daß der Grundstrom über die Dauer der Elektrolyse konstant und kompensiert ist. Als Beispiel ist die Analyse von 0,5 mg Kupfer angeführt.

[1] Talanta (London) **2**, 278—279 (1959). Government Ind. Res. Inst. Nagoya (Japan). — [2] HANAMURA, S.: Talanta (London), im Druck. K. CRUSE

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die Nachweisverfahren für handelsübliche Fremdfette in Kakaobutter und Schokolade diskutiert A. PURR[1] nach dem heutigen Stand der Analytik. Im Wege einer Voruntersuchung soll der Gesamtfettgehalt bestimmt, das Schokoladefett durch Rührextraktion nach PURR[2] isoliert und ein etwaiger Anteil an *Milchfett* aus der Halbmikro-Buttersäurezahl errechnet werden. Nach der Höhe der Buttersäurezahl und der Gesamtzahl lassen sich grobe Verfälschungen durch *Cocosfett* erkennen. Eine erhöhte Isoölsäurezahl zeigt hydrierte Fette an. Aus der Menge der bei −25°C gewonnenen acetonlöslichen Glyceride kann man Rückschlüsse auf die Anwesenheit zugelassener und nicht zugelassener *Fremdfette* ziehen. Die Dielektrizitätskonstante und die Schmelzrefraktion können ebenfalls Hinweise auf Zusätze liefern. — Zu den speziellen Nachweisverfahren werden 5 Methoden gerechnet, die von verschiedenen Fraktionen ausgehen: 1. Ursprüngliche Fettprobe, 2. die daraus gewonnenen Fettsäuren, 3. deren Methylester, 4. die bei −25°C gewonnene acetonlösliche Glyceridfraktion und 5. die daraus gewonnenen Fettsäuren. In der ursprünglichen Fettprobe wird ultrarotspektrophotometrisch aus der Extinktion bei 10,35 μ der Gehalt an *trans-konfigurierten Fettsäuren* bestimmt an Hand einer Eichkurve, die mit Hilfe einer mit steigenden Zusätzen an *Elaidinsäure* versetzten *Kakaobutter* aufgestellt wird. Durch Säulenchromatographie der Fettsäuren nach PURR[3] aus der Originalprobe kann die *Laurinsäure* und damit der Fremdfettzusatz aus der Cocosfettgruppe erkannt werden. Mit Hilfe der Gaschromatographie lassen sich schon geringe Zusätze an Cocosfett durch die Trennung der Methylester der Fettsäuren nachweisen. Bei Anwendung der Kennzahlanalytik auf die durch Tieftemperaturkristallisation angereicherten acetonlöslichen Glyceride (Anilinpunkt, Brechungsindex, Buttersäurezahl, Extinktion $E_{1\,\mathrm{cm}}^{2{,}27\%}$, Gesamtzahl, Jodzahl, Säurezahl) gelingt insbesondere der Nachweis von Fetten der Cocosfettgruppe und von gehärteten Fetten. Als letztes Verfahren wird die chromatographische Analyse

der Fettsäuren aus der acetonlöslichen Glyceridfraktion angeführt, in der sich insbesondere die niedrigen Fettsäuren anreichern. Hier gelingt es besonders raffiniert hergestellte *Ersatzfette* nachzuweisen.

[1] Fette u. Seifen **61**, 675—682 (1959). Inst. Lebensmitteltechnol. u. Verpackung, München. — [2] Fette u. Seifen **59**, 615 (1957); vgl. diese Z. **162**, 449 (1958). — [3] Süßwaren **2**, 1286 (1958); — Int. Fachschr. Schokolade-Ind. **14**, 194 (1959).

L. Acker

Die papierchromatographische Ermittlung geringer Fremdfett-Mengen der Cocosfettgruppe in Schokolade und deren Zubereitungen nach E. Pietschmann[1] geht von den Hydroxamsäuren aus und läuft auf eine Identifizierung der *Laurinsäure* hinaus, die für Cocosfette und cocosfettähnliche Ersatzfette charakteristisch ist, der Kakaobutter aber fehlt. — *Arbeitsvorschrift.* 1 Tr. Fett (etwa 30 mg) wird mit 3 ml einer Hydroxylaminlösung (1 Vol-Teil 1 m methanol. Hydroxylaminchlorhydratlösung + 2 Vol-Teile 1 m methanol. Kalilauge; vom ausgefallenen KCl abfiltrieren) in einem 25 ml-Erlenmeyer-Kölbchen am Steigrohr 45 min zum Sieden (Siedesteinchen) erhitzt. Nach Abkühlen und Zugabe von 2 ml Methanol säuert man mit wenigen Tropfen Eisessig-Tetrahydrofuran (1 : 4) gegen Phenolphthalein an und bringt 0,02, 0,04 und 0,06 ml dieser Lösung der Hydroxamsäuren auf Papier mit 35 -45% des möglichen Acetylgehaltes (Papier Nr. 202/35/100 u. 202/45/100 der Fa. J. C. Binzer, Hatzfeld/Eder oder Nr. 2043b mit dem gleichen Acetylierungsgrad der Fa. Schl. & Sch.). Man chromatographiert aufsteigend mit dem Laufmittel Essigsäureäthylester-Tetrahydrofuran-Wasser (1 : 8 : 8) 2—4 Std lang je nach Acetylierungsgrad. Nach dem Trocknen wird beidseitig besprüht mit Eisen(III)-chloridlösung [2% $FeCl_3$ in Äthanol-Butanol (1 : 4)]. Zum Vergleich wird eine Mischung von Kakaobutter mit 4% Cocosfett in gleicher Weise behandelt. An Hand der Laurinsäure sollen sich noch 2%ige Zusätze an Fetten aus der *Cocosfett-* und *Palmkernfettgruppe* nachweisen lassen.

[1] Fette u. Seifen **61**, 682—686 (1959). Chem. Unters.-Anstalt, Stadt Nürnberg.

L. Acker

In Verfolg der Versuche zum Nachweis synthetischer Antioxydantien in Speisefetten gelang es A. Seher[1] die seitherigen Schwierigkeiten[2] mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie[3] zu überwinden. Als Adsorbens dient Kieselgel, dem wenig Gips beigemischt wird („Kieselgel G zur Dünnschicht-Chromatographie", Fa. E. Merck, Darmstadt). Es wird in dünner Schicht mit Hilfe des „Dünnschichtstreichers" aufgetragen. Zur genauen Trennung der Antioxydantien wird zweidimensionale aufsteigende Chromatographie empfohlen. Optimale Bedingungen liefert die Elution mit Chloroform in der ersten Richtung und Benzol in der zweiten Richtung. Der Arbeitsraum wird durch Filterpapier, das in das Lösungsmittel eintaucht und an den Wänden haftet, mit dem Lösungsmitteldampf gesättigt. Durch Eintauchen der Platten mit dem Rand erreicht man den capillaren Aufstieg. Zur Auswertung der Chromatogramme wird die Verwendung einer Schablone empfohlen. Es werden 3 Startpunkte aufgetragen, so daß außer der zweidimensionalen Chromatographie auch für jedes Lösungsmittel eine eindimensionale Auftrennung erreicht wird. Ferner läßt man bei den eindimensionalen Teilen je ein Testfarbengemisch nach E. Stahl[3] (Lösung gleicher Teile Buttergelb, Sudanrot und Indophenol in Benzol) mitlaufen. Vor der Chromatographie wird die bei 120° C getrocknete Platte in ein Elutionsgefäß mit Chloroform gestellt, bis die Front eine Höhe von 12 cm erreicht hat. Dann wird die Platte 10 min an der Luft und 20 min im evakuierten Exsiccator getrocknet. Nun kann das Substanzgemisch aufgetropft werden. Zur Sichtbarmachung wird mit einer 20%igen Lösung von Phosphormolybdänsäure in Äthanol oder Äthylenglykolmonomethyläther (Methylcellosolve) besprüht, bis die Platte

durchgehend gelb gefärbt ist. Nach 1—2 min treten die ersten blauen Flecke auf. Darauf wird mit Ammoniakdampf behandelt, wobei der Grund rein weiß wird, während die Flecke dunkelblau, violettblau oder grünstichig werden. Bei geringer Reduktionswirkung kann noch 10 min bei 120° C im Trockenschrank erwärmt werden. Eine weitere Färbemöglichkeit besteht in der Verwendung einer 1%igen Lösung von 2,6-Dichlorchinonchlorimid in Äthanol entweder in neutraler Atmosphäre oder durch anschließende Besprühung mit einer 2%igen Boraxlösung in 40%igem Äthanol. Zur Haltbarmachung der Chromatogramme dient das Agfa-Copyrapid-verfahren. Für 24 Antioxydantien sind die Reaktionsfarben in einer Tabelle zusammengestellt.

[1] Fette u. Seifen **61**, 345—351 (1959). Dtsch. Inst. Fettforsch., Münster i. W. — [2] Seher, A.: Fette u. Seifen **60**, 1144 (1958); vgl. diese Z. **171**, 130 (1959). — [3] Stahl, E.: Chem. Ztg. **82**, 323 (1958); Fette u. Seifen **60**, 1027 (1958).

B. Rossmann

Einen papierelektrophoretischen Nachweis der Verfälschung von Frauenmilch durch Kuhmilch beschreiben M. Padmoyo und O. Högl[1]. Reine Kuh- und Frauenmilch zeigen auf Grund ihrer unterschiedlichen Eiweißzusammensetzung ganz charakteristische Elektropherogramme. Bei steigendem Zusatz von Kuhmilch zu Frauenmilch ändert sich das derart, daß die erste Fraktion ab-, die zweite und dritte zunimmt. Zur quantitativen Auswertung mißt man die Höhen der Kurvenmaxima aus, setzt die der 3. Fraktion gleich 1 und reduziert in diesem Verhältnis die Höhen der Maxima der 1. und 2. Fraktion. Die Summe dieser Zahlen ergibt den sogenannten Kurvenformindex, der bei reiner Frauenmilch 25 ($\pm$ 3) beträgt, bei einem Gemisch Frauenmilch/Kuhmilch = 50/50 3,2 ($\pm$ 0,2). Zusätze von 5% Kuhmilch können durch Abnahme des Index noch nachgewiesen werden. Die Elektrophorese wird hier in einer Elphor-H-Kammer auf Elphor-streifenpapier 2043 b Gl (Schl. & Sch.) durchgeführt. Als Puffer verwendet man einen Phosphatpuffer nach Sörensen (p_H 6,2; Ionenstärke 0,1) aus 800 ml 0,067 m prim. Kaliumphosphatlösung und 200 ml 0,067 m sek. Natriumphosphatlösung. Man trägt 0,05 ml des Milchgemisches 5 cm von der Kathode entfernt auf und elektrophoresiert bei 220 V und 20° C 18 Std. Die Elektropherogramme werden mit Aminoschwarz 10 B angefärbt, mit Anisol transparent gemacht und dann ausphotometriert.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **50**, 110—119 (1959). Eidgenöss. Gesundheitsamt, Bern (Schweiz).

Ursula Baumann

Die photometrische Cholesterinbestimmung nach Riffart und Keller liefert bei ihrer Anwendung zur *Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren* gelegentlich falsche Werte[1]. Wie C. H. Brieskorn und H. Herrig[2] mitteilen, können die Fehlergebnisse durch die Unterschiede im Verhalten von freiem und verestertem Cholesterin bei der Riffart-Keller-Reaktion zu erklären sein. Im Hühnerei liegen etwa 10% des Gesamtcholesterins als Cholesterin-Ester vor und dieser Anteil kann in den Teigwaren noch bedeutend ansteigen. Die mit reinen Substanzen (Cholesterin und Cholesterinestern von Ameisen-, Essig-, Propion-, Benzoe- und Palmitinsäure) ausgeführten Versuche von Brieskorn und Herrig zeigen, daß die Ester bei der Riffart-Keller-Reaktion durchwegs rascher reagieren als das freie Cholesterin; sie erreichen eine höhere Farbintensität, die Farbe verblaßt aber nach Überschreiten des Maximums auch bedeutend rascher und stärker als die der äquivalenten Mengen des Cholesterin-Farbproduktes. Je nachdem, in welchem Zeitpunkt die Farbe gemessen wird, können sich also zu hohe, richtige oder zu niedrige Resultate ergeben. Zur Ausschaltung der Fehler fordern die Verff. ein quantitatives Verseifen der Ester vor der Cholesterinbestimmung. Ob dies genügt,

um bei der Untersuchung von Teigwaren zuverlässig richtige Resultate zu erzielen, haben die Verff. allerdings nicht geprüft. — Zur Durchführung der Versuche wurden je 40 mg Cholesterin oder Cholesterinester in Essigsäureäthylester zu einem Volumen von 100 ml gelöst. Je 4 ml dieser Lösungen wurden mit 2 ml Reagens (20 ml Acetanhydrid + 4 ml konz. Schwefelsäure) und 1 ml Essigsäureäthylester bei 20° C gemischt und 13—108 min bei dieser Temperatur im Thermostaten belassen. Die Messungen erfolgten bei 625 nm.

[1] Acker, L., u. W. Diemair: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 437 (1957); vgl. diese Z. **160**, 387 (1958). — [2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **110**, 15—18 (1959). Univ. Münster, Westf. Johanna Sepp

Vitamine. *Die Anwendung der Verteilungschromatographie bei der Bestimmung von Vitamin A in Futtermitteln* empfehlen J. B. Wilkie, S. W. Jones und W. W. Morris jr.[1]. Es wird dabei im wesentlichen nach dem Verfahren von J. G. Theivagt und D. J. Campbell[2] vorgegangen, das für die chemische Bestimmung von Vitamin D ausgearbeitet worden ist. Dabei dient Polyäthylen 600 (Carbide & Carbon Chem. Co.) zusammen mit Celite 545 (Johns-Manville) als stationäre Phase, Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) als bewegliche Phase. Doch haben Verff. gefunden, daß die zusätzliche Verwendung von Petroläther Vorteile bietet. Wegen der Schwierigkeit, MgO und Al_2O_3 mit standardisierten Eigenschaften zu erhalten, wird der Verteilungschromatographie der Vorzug gegeben. Dabei erweist sich weiterhin als vorteilhaft, daß keine Verluste durch Oxydation dabei eintreten. Weitere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 422—423 (1959). Food a. Drug Admin., Washington, D. C. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 1375 (1959); vgl. diese Z. **174**, 376 (1960). L. Acker

Die mikrobiologische Bestimmung und Papierchromatographie von Vitamin B_{12} waren Gegenstand einer Untersuchung von A. Braschi, G. Omodei Salè und S. Belviso[1]. Es wurden einige Abänderungen vorgeschlagen, um das Vitamin von den die Bestimmung störenden Substanzen zu trennen. — Die mikrobiologischen Versuche wurden mit Lactobacillus Leichmannii und Escherichia Coli durchgeführt. Die störende Wirkung von Desoxyribonucleosiden und peptidischen Faktoren sowie von Methionin konnte am besten auf folgende Art ausgeschaltet werden. Man verdünnte die 20%ige wäßrige Probelösung mit einer Lösung von 1,3 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$, 1,1 g Citronensäure und 1 ml einer 30%igen $NaHSO_3$-Lösung zu 100 ml in Wasser bis zu 1% Leberextrakt, worauf 10 min bei 1 at autoklaviert wurde. Die erhaltene Lösung wurde mehrmals mit einer 20%igen Phenol-Benzollösung extrahiert, der Gesamtextrakt im Vakuum von Benzol befreit, der phenolische Rückstand zwischen Wasser und Äther verteilt und die wäßrige Phase im Vakuum entäthert, worauf sie zur Bestimmung entsprechend verdünnt wurde. Diese Methode, auf die nach den in der 1. Mitteilung beschriebenen Verfahren erhaltenen Präparate angewendet, ergab, daß die direkte, nichtlytische Extraktion zur höchsten Aktivität führt und man mit 70 Vol.-%igem Alkohol den größten Vitamin B_{12}-Anteil abtrennt. Auch die phenolische Reinigung ergibt eine Steigerung der Aktivität auf das Doppelte und Dreifache der ursprünglichen. — Zur *chromatischen Untersuchung* empfehlen sich einige Abänderungen des von V. Kocher[2] angegebenen Verfahrens. Es werden 24 cm breite und 30—33 cm lange Papierstreifen verwendet, auf deren Startlinie man in 3—4 cm-Abständen die Probetüpfel mit 1—3 μg Vitamin B_{12} aufbringt, und zur Entwicklung das System 95 ml Lutidin + 5 ml Pyridin + 45 ml Wasser benutzt. Als Mikroorganismen werden Escherichia Coli 113/3 vorgezogen. Die R_f-Werte für gebundenes Vitamin B_{12}

liegen danach zwischen 0 und 0,2, die des freien Vitamins B_{12} zwischen 0,25 und 0,35 und die des Cyanocobalamins zwischen 0,35 und 0,45.

[1] Boll. chim. farmac. **98**, 96—103 (1959). Unibios S. p. A. (Italien). — [2] Z. Vitaminforsch. **26**, 321 (1955/56). H. Freytag

Die quantitative Bestimmung von L-Ascorbinsäure in pharmazeutischen Präparaten führen W. Feldheim und J. Seidemann[1] auf papierchromatographischem Wege und zwar im wesentlichen nach dem Verfahren von W. Heimann, R. Strohecker und F. Matt[2] durch. Die Ascorbinsäurelösungen werden durch 1% Oxalsäure stabilisiert. Als Fließmittel dient Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) mit einer Spur KCN. Die Laufzeit im mit CO_2 gefüllten Trog beträgt 5 Std. Zur Auswertung wird das Chromatogramm nach Trocknung bei Zimmertemperatur mit 2,2′-Dipyridyllösung (0,2%ige Lösung in Chloroform) besprüht und dann mit Eisen(III)-chloridlösung (0,1%ige Lösung in 0,5%iger Salzsäure) entwickelt. Die Ascorbinsäure zeigt sich durch Bildung des roten Eisen(II)-Dipyridylkomplexes an. Nach vorsichtiger Trocknung bei 40 -50° C wird der Fleck ausgeschnitten. Nach Zerkleinerung werden die Papierstückchen mit 12 ml dest. Wasser in einem kleinen verschließbaren Zentrifugenglas durch 10 min langes Schütteln extrahiert. Im klaren Extrakt wird die Extinktion im Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters S 50 gegen dest. Wasser bestimmt. Chromatogramme reiner Ascorbinsäurelösungen dienen zur Aufstellung der Eichkurve.

[1] Pharmazie **14**, 265—269 (1959). Dtsch. Akad. Wiss., Berlin. — [2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 263 (1953); vgl. diese Z. **143**, 381 (1954). L. Acker

Die Bestimmung von Vitamin D in Multivitaminmischungen nehmen J. G. Theivagt und D. J. Campbell[1] nach Trennung durch Verteilungschromatographie vor. Celite 545 dient als Trägermaterial, Polyäthylenglykol 600 ist die stationäre und Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) die bewegliche Phase. — *Herstellung der Säule.* 25 g Celite 545 werden in 150 ml Isooctan verteilt. Unter lebhaftem Rühren werden 10 ml Polyäthylenglykol 600 zugegeben. Von dieser Mischung überführt man nach und nach so viel in ein Rohr von 28 cm Länge und 22 mm ∅, bis eine Höhe von 15 cm erreicht ist. — Das Volumen, in dem das Vitamin D wiedergefunden wird, bestimmt man auf folgende Weise: 0,6 mg Vitamin D, in 2 ml Isooctan gelöst, werden auf die Säule gegeben. Durch Regulierung der Höhe der Isooctansäule über der stationären Phase hält man eine Durchflußgeschwindigkeit von 2—3 ml/min aufrecht. Das Auftreten des Vitamins verfolgt man durch Messung der Absorption bei 263 nm. Das Vitamin D wird in weniger als 25 ml und zwar zwischen dem 35. und dem 75. ml des Eluats wiedergefunden. — *Arbeitsvorschrift.* Eine Probemenge, die etwa 10000 i.E. Vitamin D entspricht, wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 2,5 ml 50%iger Kalilauge je Gramm der Probe versetzt und nach Zugabe von 50 ml Alkohol auf dem Wasserbad $^1/_2$ Std unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen gewinnt man das Unverseifbare nach dem Verfahren von J. B. Wilkie, S. W. Jones und O. L. Kline[2]. Die Lösung des Unverseifbaren wird im N_2-Strom zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 4 ml Isooctan in Lösung gebracht. Davon werden 2 ml mit Isooctan in das Chromatographierrohr übergespült. Man fügt weiterhin Isooctan zu, das vorher mit Polyäthylenglykol 600 geschüttelt worden ist, und hält eine Durchflußgeschwindigkeit von 2—3 ml/min aufrecht. Man sammelt diejenige Fraktion, von der man durch Vorversuche weiß, daß sie das Vitamin enthält und füllt sie mit Isooctan auf 25 ml auf. 10 ml dieser Lösung werden in einem Zentrifugenglas mit 10 ml Wasser zur Entfernung von Polyäthylenglykol 600 geschüttelt. Die klare Isooctanschicht wird in einen Kolben überführt, der 1 g wasserfreies Natriumsulfat enthält. Man bestimmt die

Absorption bei 500 nm folgender 3 Lösungen und zwar genau 1 min nach Zufügen von Antimontrichloridreagens (nach WILKIE, JONES u. KLINE[2]) gegen reines Dichoräthan: A_1: 1 ml der zu untersuchenden Lösung, 1 ml Dichloräthan und 10 ml $SbCl_3$-Reagens; A_2: 1 ml der zu untersuchenden Lösung, 1 ml einer Mischung 1:1 von Acetanhydrid und Dichloräthan und 10 ml $SbCl_3$-Reagens; A_3: 1 ml der zu untersuchenden Lösung, 1 ml Vitamin D-Standardlösung (10 μg/ml Vitamin D_2 in Dichloräthan) und 10 ml $SbCl_3$-Reagens. Berechnung: i.E. Vitamin D/ml der Probelösung $= (A_1 - A_2)/(A_3 - A_1) \cdot$ i.E. Vitamin D/ml Standardlösung. Die Säule kann wieder benützt werden, nachdem Vitamin A durch Elution mit 200—300 ml Isooctan entfernt worden ist. Für den Fall, daß Vitamin A-Abbauprodukte stören, wird noch eine Adsorptionschromatographie an Florex XXS angeschlossen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1375—1377 (1959). Abbott Labs., North Chicago, Ill. (USA). — [2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 385 (1958); vgl. diese Z. **166**, 452 (1959). L. ACKER

Für die Bestimmung von Tocopherolen in Ölen, Lebensmitteln und Futtermitteln hat das britische *Analytical Methods Committee*[1] folgende Methode bekanntgegeben, die auf jahrelange Entwicklung zurückgeht. Das Verfahren umfaßt 7 Stufen: 1. Die Extraktion einer repräsentativen Probe mit einem Fettlösungsmittel, wobei alle Tocopherole zusammen mit dem Fett quantitativ herausgelöst werden. 2. Verseifung dieser Lipoide und Abtrennung des Unverseifbaren (im wesentlichen nach J. TOSIC und T. MOORE[2]). 3. Abtrennung der Steroidsubstanzen durch Ausfrieren in Methanol. 4. Säulenchromatographie an Floridinerde, um Carotinoide und die restlichen Steroide zu entfernen. 5. Zweidimensionale Papierchromatographie, wobei die Tocopherole in 5 Zonen getrennt werden, und Elution der einzelnen Tocopherole. 6. Behandlung der Eluate mit dem Reagens von EMMERIE und ENGEL und Messung der Extinktion bei 520 mμ. 7. Berechnung der Tocopheroläquivalente aus den Extinktionen mit Hilfe der für jedes Tocopherol angegebenen Faktoren. Das Vorgehen im einzelnen ist im Original sehr ausführlich beschrieben.

[1] Analyst **84**, 356—372 (1959). — [2] Biochemic. J. **39**, 498 (1945). L. ACKER

---

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. E. MERCK AG, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierfabrikation.* 2. Auflage, 356 Seiten mit 41 Abbildungen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1957. Preis: Kunststoffeinband DM 19,50

Das von der Firma E. Merck, Darmstadt, herausgegebene und von Angehörigen der Institute für Cellulosechemie bzw. für Papierfabrikation an der Technischen Hochschule Darmstadt bearbeitete Buch ist nach dem Dezimalsystem gegliedert und bringt Vorschriften für die Untersuchungen der Rohfaserstoffe, der Chemikalien und des Wassers sowie Betriebsanalysen, chemische und physikalische Untersuchungsmethoden von Zellstoffen. Für die Papierfabrikation werden die Untersuchung der Hilfsstoffe, chemische und physikalische Prüfungen von Papier sowie mikroskopische Untersuchungen von Zellstoff und Papier gebracht. Ein Schrifttumsverzeichnis, ein Verzeichnis der Reagentien sowie ein ausführliches Sachverzeichnis schließen den Band. Gut leserlicher Druck, klare Abfassung und Gliederung machen die Arbeitsvorschriften besonders brauchbar. Die DIN-Vorschriften bzw. die Vorschriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -ingenieure

sind berücksichtigt. Die Vorschriften bei den mikroskopischen Untersuchungen sind erläutert durch instruktive Mikroaufnahmen. Das Buch kann zur Durchführung von chemisch-technischen Untersuchungen auf dem Zellstoff- und Papiergebiet durchaus empfohlen werden. W. SCHNEIDER

Für die photometrische Bestimmung von Spuren Selen oder Tellur in Blei oder Kupfer fällt C. L. LUKE[1] die beiden Elemente zusammen mit Arsen aus, löst mit Salpetersäure und Perchlorsäure, führt das Selen in den 3,3′-Diaminobenzidinkomplex über, der mit Toluol extrahiert werden kann und das Tellur in den Carbaminatkomplex, der mit Chloroform extrahiert wird. Dabei werden etwa 93% des Tellurs erfaßt; die Lösung des Tellurkomplexes ist etwas lichtempfindlich. Die Selenbestimmung wird durch geringe Mengen Pb, Bi, Ag, Sb und Sn nicht gestört, geringe Mengen Cu werden durch ÄDTA maskiert. Wenn mehr als 0,1% Bi bei der Tellurbestimmung vorhanden sind, muß das Tellur 2mal gefällt werden. Geringe Mengen Cu lassen sich mit KCN tarnen. 0,00002% Se und 0,0001% Te lassen sich ermitteln. — *Ausführung. Selen in Blei.* 10 g der Probe löst man unter gelindem Erwärmen in 15 ml einer Mischung aus Perchlorsäure und Salpetersäure (5 + 1), raucht die Salpetersäure ab, verdünnt nach dem Erkalten mit 50 ml Wasser, erhitzt zum Sieden, gibt 50 ml Salzsäure dazu und erhitzt unter gelegentlichem Umschwenken noch 1 min weiter. Dann kühlt man auf 10—15°C ab, filtriert und wäscht 3—4mal mit kalter Salzsäure (1 + 1). Das Filtrat versetzt man mit 2 ml As_2O_3-Lösung (0,25 g As_2O_3 + 10 Plätzchen NaOH in 200 ml) und 10 ml einer 50%igen Lösung von unterphosphoriger Säure, kocht 5 min, filtriert nach dem Abkühlen auf 70—80°C und wäscht mit kalter Salzsäure (1 + 1). Filter samt Niederschlag erhitzt man mit 10 ml Salpetersäure und 4 ml Perchlorsäure bis das Filter völlig zerstört ist und engt auf 2 ml ein. Man kühlt ab, gibt 50 ml Wasser, 5 ml ÄDTA-Lösung (5 g Na_2H_2Y in 250 ml H_2O) hinzu und neutralisiert mit Ammoniak bis zum Umschlag von m-Kresolpurpur nach Gelb (0,1 g Kresolpurpur + 1 Plätzchen NaOH in 100 ml). Dann fügt man 2 ml Ameisensäure (1 + 9) und 2 ml Diaminobenzidinlösung [0,1 g 3,3′-Diaminobenzidin(tetra)hydrochlorid in 20 ml Wasser] hinzu, stellt die Lösung 5 min in kochendes Wasser und kühlt wieder ab. Man neutralisiert mit Ammoniak bis zum Umschlag nach Purpur, schüttelt 30 sec mit 20 ml Toluol und trennt die wäßrige Phase zusammen mit 1—2 ml der Toluolschicht ab. Die Hauptmenge der organischen Phase schüttelt man mit 3 g Na_2SO_4 und mißt dann die Extinktion in einer 5 cm-Zelle bei 420 nm gegen Toluol als Vergleichslösung. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — *Selen in Kupfer.* 5 g der Probe löst man in 25 ml der Perchlorsäure-Salpetersäure-Mischung, raucht die Salpetersäure ab, kühlt, gibt 50 ml Wasser hinzu und erwärmt, damit sich alles löst. Die Lösung versetzt man mit 50 ml Salzsäure, 2 ml As_2O_3-Lösung und 15 ml unterphosphoriger Säure und arbeitet weiter wie oben beschrieben. — *Tellur in Blei.* Man verfährt zunächst wie bei der Bestimmung von Se in Pb. Wenn Niederschlag + Filter von dem Säuregemisch völlig gelöst sind, raucht man die Salpetersäure ab, gibt 2 ml Schwefelsäure hinzu, dampft auf 1 ml ein, kühlt ab und verdünnt mit 50 ml Wasser. Man neutralisiert die Lösung gegen m-Kresolpurpur bis zum Umschlag nach Gelb und gibt 5 ml 5%ige KCN-Lösung und Ammoniak hinzu, bis die Lösung eben rot wird. Dann fügt man 2 ml wäßrige Carbaminatlösung (1 g Na-Diäthyldithiocarbaminat in 100 ml) hinzu, schüttelt 30 sec mit 20 ml Chloroform, trennt den größten Teil der organischen Schicht ab, schüttelt mit 3 g Na_2SO_4 und mißt die Extinktion in einer 5 cm-Zelle bei 415 nm gegen Chloroform. — *Tellur in Kupfer.* Der Aufschluß erfolgt ebenso, nur wird der Arsen-Tellurniederschlag mit Salzsäure (1 + 1) gewaschen, bis mit Ammoniak kein Kupfer mehr nachzuweisen ist. Dann wird weiter verfahren wie bei der Bestimmung von Te in Pb. —

Bei allen Bestimmungen wird mit den Reagentien ein Blindwert ermittelt. Die Werte entnimmt man Eichkurven.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 572—574 (1959). Bell Telephone Lab., Inc., Murray Hill, N. J. (USA). G. Denk

Zur schnellen und einfachen Bestimmung von Antimon in verschiedenen Metallantimonaten und Lettermetall extrahieren S. S. M. A. Khorasani und M. H. Khundkar[1] das fünfwertige Antimon mit Äthylacetat aus 6 n Salzsäure und erreichen damit eine quantitative Trennung von Blei, Zinn(IV), Nickel, Chrom(III) und Quecksilber(II). Kleinere Mengen Kupfer stören ebenfalls nicht, aber Eisen(III), Zinn(II), Cadmium und Kobalt werden mitextrahiert und müssen zuvor entfernt werden. Die Abhängigkeit des Extraktionsgrades von der Salzsäurekonzentration und der Antimonmenge wird untersucht. Optimale Säurekonzentration ist 6 n (bei höherer Säurestärke tritt stetige Volumenverringerung der organischen Phase ein), während sich die prozentuale Extraktion im Bereich von 56,4—225,6 mg Sb nur wenig ändert (85,6% bzw. 91,5%). Die Bestimmung des Antimons erfolgt jodometrisch. — *Arbeitsweise.* In einer Kasserolle werden 250 mg eines Antimonats mit 15 ml konz. Salzsäure zersetzt, bis auf 5 ml eingedampft, 5 ml konz. Salzsäure sowie 10 ml Wasser zugegeben und die klare Lösung in ein Schüttelgefäß gebracht. Sodann wird mit 20 ml Äthylacetat (Kasserolle nachwaschen!) 1 min geschüttelt und dasselbe noch 2mal mit frischem Lösungsmittel wiederholt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 25—30 ml konz. Salzsäure langsam erhitzt, bis auf Zugabe von Wasser eine homogene Lösung entsteht und mit Wasser auf 20% HCl (v/v) verdünnt. Nach Zugabe von 2—3 g Kaliumjodid wird das freigesetzte Jod in der üblichen Art mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert. — Bei *Lettern-metall* (14% Sb, 81% Pb, 5% Sn) wird die Einwaage von 1 g in 20 ml konz. Salzsäure, die 2 ml Brom enthält, gelöst. Das überschüssige Brom wird durch Kochen mit 10 ml 20%iger Wasserstoffperoxydlösung entfernt. Nach dem Eindampfen bis fast zur Trockne nimmt man in 10 ml konz. HCl wieder auf, verdünnt mit 10 ml Wasser und verfährt weiter wie beschrieben. Der Bestimmungsfehler der Methode liegt unter $\pm 1\%$.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 24—28 (1959). Univ. Dacca (Ostpakistan). E. Bankmann

Für die Bestimmung von Niob und Tantal (je 2—20% Me) in ihren binären Legierungen und in Zirkoniumlegierungen benutzen D. F. Wood und I. R. Scholes[1] die Farbkomplexe dieser Metalle mit *Pyrogallol in Ammoniumoxalat-lösung.* Das Maximum des Nb-Komplexes im alkalischen Medium liegt bei 410 nm; bei 450 nm ist die Absorption auf die Hälfte abgesunken, gleichzeitig beträgt die von Tantal und Zirkonium verursachte Absorption nur noch $^1/_5$ des bei 410 nm gemessenen Wertes. Das Maximum der Absorption des Tantals im sauren Pyrogallolmedium wurde bei 400 nm ermittelt. Die durch die Begleitelemente verursachten Färbungen werden durch Korrekturen berücksichtigt, aus diesem Grunde sind die Bestimmungsverfahren für Gehalte unter 2% Me wenig geeignet. Die Proben werden in Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen, nicht aufschließbare Proben werden in Flußsäure/Salpetersäure gelöst, zur Trockene eingedampft und 10 min bei 800°C geglüht. Die Oxyde lassen sich dann mit Hydrogensulfat aufschließen. Die Schmelze wird mit Ammoniumoxalatlösung extrahiert und mit alkalischer bzw. saurer Pyrogallollösung versetzt. — *Störungen: Niobbestimmung.* Gehalte an Zr, Ta und Fe (bis 0,3%) können durch Korrekturen berücksichtigt werden, $< 5\%$ Cu und $< 1\%$ W stören nicht, mehr als 0,02% Mo soll abgetrennt werden, Ti stört bereits ab 0,01%. *Tantal.* Zr stört bis 98% nicht, Nb und Fe (bis 1%) erfordern Kompensation. Bis zu 5% Cu, Al oder Ni sowie 0,2% W stören

nicht. Mehr als 0,05% Mo sollen abgetrennt werden. Ti verursacht wie bei der Nb-Bestimmung bereits ab 0,01% Störungen. Die Methoden sind für Gehalte von 2—7% Me gedacht, können aber auf den Bereich von 7 -20% ausgedehnt werden, wenn man im Differenzverfahren gegen die Extinktion einer eingestellten Vergleichslösung mittlerer Konzentration mißt. Hinsichtlich der ausführlichen Angaben über Einfluß der Temperatur und der Menge der verwendeten Reagentien auf die Extinktion, über Herstellung der Eichlösungen usw. muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 121—135 (1959). Metals Div., Kynode Works, Witton, Birmingham (England). S. Eckhard

Schwefel in Eisen und Stahl bestimmt C. L. Luke[1], indem er nach dem Lösen der Probe in Salz- und Salpetersäure in Anlehnung an ein früher angegebenes Verfahren[2] den Überschuß an Salpetersäure mit Ameisensäure zerstört, mit Jodwasserstoffsäure und unterphosphoriger Säure Schwefelwasserstoff entwickelt und diesen mit einem Stickstoffstrom, wie ebenfalls früher beschrieben[3], in eine ammoniakalische Vorlage destilliert und jodometrisch bestimmt. Die Zusammensetzung der Vorlagenflüssigkeit weicht von der früher[3] angegebenen etwas ab: 25 g Zinkchlorid werden in 500 ml Ammoniak (1 + 1) gelöst. *Hochsilicierte oder Titanstähle* werden unter Zusatz von etwas Flußsäure gelöst, schlecht lösliche Stähle behandelt man besser nur mit einem Salpetersäure-Flußsäuregemisch. In beiden Fällen wird zur Trockene erhitzt und mit Salzsäure wieder aufgenommen. Verf. hält die Methode auch zur Untersuchung von *Nichteisenmetallen* für geeignet, allerdings wurde lediglich eine Standardprobe aus einer *eisenfreien Nickel-Chromlegierung* mit einem Schwefelgehalt von 0,002% untersucht. Die Schwefelgehalte der an NBS-Standardproben (Eisen und Stähle) gewonnenen Analysen reichen von 0,004—0,043% S. Aus der guten Übereinstimmung mit den NBS-Werten wird weiter geschlossen, daß kleine Gehalte an unlöslichen Substanzen, wie Carbide usw., in den Legierungen die Bestimmung nicht stören.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1393—1394 (1959). Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA). — [2] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **21**, 1369 (1949); vgl. diese Z. **133**, 295 (1951). — [3] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **29**, 1227 (1957); vgl. diese Z. **161**, 307 (1958). S. Eckhard

Zur Bestimmung von Vanadium in Ferrovanadin teilt B. É. Jaboulay[1] mit, daß das eine der beiden früher von ihm veröffentlichten Bestimmungsverfahren[2], die Titration von V_2O_4 mit $KMnO_4$, inzwischen aufgegeben wurde. Das zweite Verfahren, bei dem V_2O_5 mit $FeSO_4$ titriert wird, wird heute in modifizierter Form angewandt. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,35 g 40—60%iges Ferrovanadium (bzw. 0,25 g bei 70—80% V) in einem Gemisch von 20 ml Schwefelsäure, 2 ml Salpetersäure und 25 ml Wasser unter vorsichtigem Erhitzen. Nach dem Verdünnen mit 100 ml kaltem Wasser fügt man 0,1 n $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Färbung zu (2 Tr. Überschuß) und kühlt rasch ab. Bei Verschwinden der Färbung fügt man erneut 2 Tr. der $KMnO_4$-Lösung zu. Man versetzt dann mit 5 ml Phosphorsäure (D 1,72) und 4—5 Tr. 0,4%iger wäßriger Bariumdiphenylaminsulfonatlösung und titriert mit 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung bis zum scharfen Farbumschlag von Violett nach Grün.

[1] Chim. analytique (Paris) **41**, 185 (1959). — [2] Jaboulay, B. É.: Chim. analytique **31**, 10 (1949); vgl. diese Z. **130**, 263 (1949/50) S. Eckhard

Zur Schnellbestimmung kleiner Uranmengen in mineralischen Rohstoffen fällen Z. Šulcek, J. Michal und J. Doležal[1] das Element als Ammoniumdiuranat und filtrieren über eine Silicagelsäule. Die Begleitelemente werden durch Zugabe von Weinsäure und ÄDTA in Lösung gehalten. Die Endbestimmung erfolgt auf polarographischem Wege. — *Arbeitsweise.* Die sehr fein gepulverte Erzprobe wird

mit geeigneten Mitteln aufgeschlossen (Königswasser, Flußsäureaufschluß oder Alkalicarbonatschmelze). Die Einwaage ist so zu wählen, daß die Endlösung mindestens 0,3 mg Uran in 25 ml enthält. Nach der üblichen Abscheidung der Kieselsäure durch Rösten mit Salzsäure versetzt man das Filtrat mit 3 g Weinsäure und 20—30 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung und bringt zum Sieden (zur komplexen Bindung von Chrom). Nach dem Erkalten fügt man 25 ml 5 m Ammoniak-1 m Ammoniumsulfatlösung zu (132,15 g Ammoniumsulfat + 875 ml 10%ige Ammoniaklösung im Liter), verdünnt auf 100 ml und filtriert die Lösung langsam durch eine neutralgewaschene Silicagelsäule (0,2—0,4 mm Körnung, 5—6 cm hoch in einer Bürette vom Querschnitt 1 cm^2) mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min. Die Säule wird anschließend mit 100 ml Wasser (oder mehr) nachgewaschen, das adsorbierte Uran mit 1—5 ml konz. Salzsäure wieder herausgelöst und die Säule mehrmals mit 5 ml-Anteilen Wasser nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen werden zur Trockne gedampft, der Rückstand mit 0,5 ml konz. Salzsäure befeuchtet, mit Wasser verdünnt, mit 0,2 g Ascorbinsäure zur Reduktion vorhandenen Eisens versetzt und mit Natronlauge neutralisiert. Die Lösung wird dann mit 1,25 ml 70%iger Perchlorsäure und 0,5 ml 0,075%iger Thymollösung versetzt und mit Wasser zur Marke (25 ml) aufgefüllt. Nach 5minütigem Vorspülen mit Stickstoff wird die an Perchlorsäure 0,5 m Lösung polarographiert (Halbstufenpotential des Uranylions gegen die gesätt. Kalomelelektrode —0,25 Volt). Das durch Neutralisation entstandene Natriumchlorid ist im Bereich 0,2—1,5 m ohne Einfluß. Die Stufenhöhe ist der Urankonzentration proportional. Die Auswertung erfolgt nach der Methode der Standardzugabe. Die mitgeteilten Ergebnisse von Mineralanalysen sind gut. Die Trennung des Urans gelingt mit gutem Erfolg von Cu, Ag, Cd, Pb, Hg, As, Mo und kleineren Mengen W. Ti und Be werden durch Ammoniak auch in komplexonhaltigem Medium mitgefällt, stören aber die polarographische Uranbestimmung nicht. Die Störung durch Bi und Sb ist durch die Zugabe von Tartrat eliminierbar. Sn muß durch mehrmaliges Abrauchen mit Bromwasserstoffsäure und Brom entfernt werden.

[1] Collect. Czechoslov. chem. Commun. **24**, 1815—1821 (1959). Univ. Prag (ČSR). E. Bankmann

Zur Bestimmung des leichtlöslichen Molybdängehaltes von Böden haben B. Keresztény und L. Marton[1] eine für Reihenbestimmungen geeignete Methode ausgearbeitet. 40 g Boden werden mit 160 ml 1% Kaliumchlorid enthaltender 0,5 n Ammoniaklösung 30 min geschüttelt, dann filtriert. 100 ml des Filtrats werden mit 20 ml 50%iger Schwefelsäure und 20 ml 1 n Kaliumpermanganatlösung versetzt und 15 min langsam gekocht. Zur Reduktion des überschüssigen Permanganats bzw. Mangandioxydhydrats wird bis zum Verschwinden des Niederschlags 1 n Oxalsäure zugegeben, dessen Überschuß durch tropfenweise Zugabe von Permanganatlösung oxydiert und die rosa Farbe mit 1 Tr. Oxalsäurelösung entfernt wird. Der Lösung werden nun 1 ml 0,01 n Eisen(III)-chlorid, 1 ml 10%ige Weinsäurelösung, 20 ml konz. Salzsäure, 1 ml 42,5%ige Natriumnitrat- und 5 ml 5%ige Kaliumrhodanidlösung zugesetzt. Nach Einfüllen in einen 200 ml-Meßkolben gibt man noch 5 ml 10%ige Zinn(II)-chloridlösung zu und füllt bis zur Marke auf. Die ganze Lösung wird in einem Scheidetrichter mit 17,5 ml Äther-Kohlenstofftetrachlorid (3 : 1) 1 min geschüttelt und die organische Phase im Duboscq-Colorimeter mit in gleicher Weise behandelter Standardlösung (1—5 μg Mo) verglichen.

[1] Agrokémia és Talajtan 8, 265—272 (1959). [Ungarisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Mosonmagyaróvár, Landwirtschaftl. Akademie. J. Plank

Zur spektrophotometrischen Vanadiumbestimmung in Pflanzenmaterial schlagen G. B. Jones und J. H. Watkinson[1] die nachstehend beschriebene Methode vor. Bei einer Erfassungsgrenze von 0,2 μg ist das Verfahren weniger empfindlich,

aber schneller als die polarographische Vanadiumbestimmung nach G. B. Jones[2]. Das Verfahren kann auch für die *Bodenuntersuchung* angewendet werden, wenn aus dem Säureextrakt des Bodens die Kieselsäure mit Flußsäure und Eisen durch eine doppelte Elektrolyse entfernt worden ist. — *Arbeitsweise.* 5—15 g Pflanzenmaterial verascht man feucht mit dest. Salpetersäure und anschließend mit dest. Überchlorsäure, filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure ab, elektrolysiert das Filtrat mittels Quecksilberkathode bei 6 V und 4—5 A 1 Std zur Eisenabscheidung, fügt Bromwasser hinzu, kocht den Bromüberschuß aus, gibt 4 Tr. 30%iges Wasserstoffperoxyd zur abgekühlten Lösung und extrahiert mit Chloroform und 2%iger wäßriger Ammoniumpyrrolidindithiocarbamatlösung hergestellt nach der Methode von H. Malissa und E. Schöffmann[3]. Nachdem das Chloroform farblos geworden ist, vereinigt man die Extrakte, verdampft das Lösungsmittel aus einem dickwandigen Glas und zerstört die organische Substanz durch Kochen mit 1 ml Salpetersäure und etwa 9 Tr. konz. Schwefelsäure (zuviel Schwefelsäure vermeiden). Nun fügt man 10 ml Wasser und 1 Tr. Bromwasser zu, vertreibt den Bromüberschuß, gibt 1 ml 10%ige Ammoniumacetatlösung und 2 Tröpfchen Bromphenolblau zu und tropft aus einer feinen Pipette so lange 20%iges Ammoniak zu, bis der Indicator bei p_H 4,6 nach Blau umschlägt. Dann verdünnt man die Lösung in einem Scheidetrichter auf 50 ml und mischt mit 2 ml einer 0,1 m Lösung von Kaliumbenzohydroxamat, welche mit Eisessig auf p_H 5 gebracht ist (Lösung nur 4 Wochen haltbar). Nach 5 min schüttelt man die Komplexverbindung 2 min mit einem abgemessenen Volumen einer Lösungsmittelmischung tüchtig aus, welche einen Teil 2-Octanol und 3 Teile Tetrachorkohlenstoff enthält. Man gießt nun 3 ml davon durch einen kleinen Trichter, der mit einem lockeren Papierpfropfen beschickt ist, um Wassertröpfchen abzufangen (bei kleinem Volumen Zentrifuge benutzen). Die klare Lösung kann nun bei 450 nm gemessen werden. (Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, mit 1 cm-Mikrobürette von 1 ml Inhalt.) Eine brauchbare Standardreihe erhält man durch Bildung der Komplexverbindung, wie oben beschrieben, und Lösung derselben in Mengen von 1—50 μg in 5 ml Octanol-Tetrachlorkohlenstoff entsprechend 0,2—10 μg V/ml.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1344—1347 (1959). Univ. Adelaide (Süd Australien) und Rukukia Soil Res. Station, Hamilton (Neuseeland). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 254 (1957); vgl. diese Z. **162**, 78 (1958). — [3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 187; vgl. diese Z. **150**, 280 (1956). W. Grütz

Analysen von Pflanzenwachsen durch Chromatographie und Aufnahme der Röntgendiagramme führte N. Wiedenhof[1] bei *Candelilla-*, *Carnauba-*, *Zuckerrohr-*, und *Kapokwachsen* durch. — *Arbeitsweise.* Zur chromatographischen Untersuchung löst man etwa 0,5—1 g Wachs in 20 ml heißem Heptan und gießt die heiße Lösung bei Infrarotbestrahlung auf eine Aluminiumoxydsäule (2—4 cm ⌀, 20 bis 40 cm Länge, gefüllt mit einer Aufschlämmung von Heptan und Aluminiumoxyd Woelm p_H 4, Grad 1, wasserfrei) und eluiert nach Entfernung der Infrarotstrahlung mit kaltem Heptan. Man identifiziert nach Verseifungs- und Säurezahl entsprechend den DGF-Einheitsmethoden[2]. — Ein Röntgendiagramm erhält man durch Cu-Kα-Strahlung (30—35 kV, 300—350 mA) von gepulverten Proben von 0,5 mm Dicke auf einem Film nach der Technik und dem Prinzip von J. A. Lely und T. W. van Rijssel[3]. Um das Material mikrokristallin zu erhalten, kühlt man das geschmolzene Wachs sehr schnell ab (im Eisblock).

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 297—300 (1959). Univ. Delft (Holland). — [2] Baltes, J.: Fette u. Seifen **55**, 517 (1953). — [3] Philipps Techn. Rev. **13**, 47 (1951). W. Grütz

Zur Bestimmung von anorganischem Sulfat in Natriumlaurylsulfat geben J. R. Gwilt und J. S. Hedley[1] folgende *Arbeitsvorschrift*. Etwa 1 g Natriumlaurylsulfat werden in der Wärme in 35 ml Wasser gelöst. Man fügt 2,0 ± 0,2 ml 5%ige Salpetersäure hinzu, versetzt mit 50 ml Äthanol, erhitzt zum Sieden und gibt langsam 10 ml 0,1 m Bleinitratlösung unter Rühren zu. Mit einem Uhrglas bedeckt wird 5 min gelinde gekocht. Dann läßt man absitzen. Wenn die überstehende Flüssigkeit noch trübe ist, wird nach 10 min noch einmal zum Sieden erhitzt. Von der kochend heißen Lösung wird soviel wie möglich dekantiert und durch ein 9 cm-Whatman-Filter No. 41 filtriert. Man wäscht 4 mal mit je 50 ml 50%igem Äthanol nach, wobei man jedesmal zum Sieden erhitzt. Schließlich wird das Filter in das Fällungsgefäß zurückgebracht, sofort mit 40 ml Wasser, 10 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung und 5 ml ammoniakalischen Pufferlösung (8,25 g NH_4Cl in Wasser + 113 ml Ammoniak, D 0,88, im Liter) versetzt, erwärmt und mit 0,05 m Zinksulfatlösung titriert. Man berechnet den Gehalt an Na_2SO_4 in Prozenten nach $(10\,f - t \cdot b) \cdot 14{,}2/w$; wobei f die Normalität der ÄDTA-Lösung, b die der Zinksulfatlösung, t die verbrauchten Milliliter Zinksulfatlösung und w die Einwaage in Gramm bedeuten.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **11**, 442—444 (1959). Johanna Sepp

Zur infrarotanalytischen Bestimmung von Nitrocellulose in Gegenwart von Celluloseharzen beschreiben H. M. Rosenberger und C. J. Shoemaker[1] folgende *Arbeitsweise. Vorbehandlung.* Die Lackprobe oder eine Lösung des extrahierten Anstrichmittels wird unter Rühren langsam in warmes Wasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wird durch Filtrieren oder Dekantieren gesammelt und durch Pressen zwischen Filterpapier getrocknet. Pigmentiertes Material wird vorher in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Aceton, Methyläthylketon) gelöst und anschließend zur Pigmentabscheidung bei hoher Umdrehung zentrifugiert. In den wenigen Fällen, wo man keine farblose Lösung erhält, wendet man die von S. H. Newburger[2] beschriebene Methode an und entfernt das Lösungsmittel durch vorsichtiges Eindampfen. — Ein Teil des getrockneten Films wird in einem Meßkolben abgewogen, zu einer 1—2%igen Lösung in reinstem Aceton gelöst und im IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer Modell 12 B) mit NaCl-Prisma und -Küvette bei 11,92 μ gegen einen Acetonblindwert photometriert. Die quantitative Auswertung erfolgt an Hand einer mit Standardsubstanzen aufgestellten Eichkurve nach der Grundlinienmethode. — Die Beleganalysen zeigen bei Nitrocellulosegehalten von 1—80% eine mittlere Abweichung von ± 0,31%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1315—1317 (1959). A. B. Dick Co., Chicago, Ill. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 259 (1956); vgl. diese Z. **167**, 452 (1959).
H. Garschagen

Zur Bestimmung von Adipinsäure in ihren Alkydharzen, die mit trocknenden Ölen modifiziert sind, hat sich bei Untersuchungen von J. Grimmer[1] das von F. W. Kerckow[2] ursprünglich für die Phthalsäurebestimmung entwickelte Titrationsverfahren bewährt. Die Methode liefert Resultate, die mit dem theoretischen Adipinsäuregehalt in den zu untersuchenden Materialien sehr gut übereinstimmen. — Dagegen haben sich die gleichzeitig geprüften gravimetrischen Methoden[3], die ebenfalls für die Bestimmung von Phthalsäure vorgeschrieben sind, für Adipinsäure als ungeeignet erwiesen. Die Ursache der Fehlergebnisse liegt einerseits in der verhältnismäßig festen Adsorption der Kaliumseifen der anwesenden Fettsäuren an dem gebildeten Kaliumadipat-Niederschlag, andererseits in der größeren Löslichkeit des Kaliumadipat-Niederschlags in der Waschflüssigkeit (Äthanol-Äthyläthergemisch, 3:1).

[1] Chem. Průmysl **9**, 444—445 (1959). [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Forsch.-Inst. f. Anstrichmittel, Prag (ČSR). — [2] Farben-Ztg., **44**, 33 (1939). — [3] ASTM D 563—54; Niederländischer Standard N 920. M. Hřivnáč

Zur Bestimmung des Styrolgehaltes von Polymeren schlagen C. L. Hilton, J. E. Newell und J. Tolsma[1] vor, die Probe zu nitrieren und die gebildete p-Nitrobenzoesäure spektralphotometrisch bei 265, 273,75 und 285 nm zu bestimmen. Da die Reaktion zu Nitrobenzoesäure nicht quantitativ verläuft, ist die Aufstellung einer Eichkurve mit Standardproben von bekanntem Styrolgehalt erforderlich. Die Anwesenheit von Zusätzen, wie Ruß, Füllmaterial, Antioxydantien, Seifen, Fettsäuren und Gelen, stört nicht. Die Genauigkeit der Bestimmung wird mit 1% relativ angegeben. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird vorerst extrahiert, mit Alkohol, falls ein rohes Polystyrol vorliegt, bzw. mit Chloroform, falls ein mit Zusätzen versehenes Polymerisat vorliegt. Vom Extraktionsrückstand werden maximal 0,25 g eingewogen und in einem 125 ml-Kolben mit 20 ml 70%iger Salpetersäure versetzt. Sodann wird mindestens 16 Std unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man gibt durch den Kühler 10—20 ml Wasser hinzu, läßt erkalten und fügt, nachdem man die Probe in einen 400 ml-Becher übergeführt hat, 50 ml 5 n Natronlauge hinzu. Dann schüttelt man die Lösung in einem 500 ml-Scheidetrichter 3mal mit je 50 ml Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 50 ml Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und 3mal mit 0,1 n Natronlauge ausgeschüttelt. Die wäßrigen Extrakte werden auf genau 250 ml verdünnt. 25 ml davon werden nochmals mit 0,1 n Natronlauge auf 250 ml verdünnt und die Extinktion bei 265, 273,75 und 285 nm bestimmt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 915—917 (1959). U. S. Rubber Co. Res. Center, Wayne, N. J. (USA). G. Kainz

Die Bestimmung des Verhältnisses von Methyl- und Phenylgruppen in Silicon-Polymeren führen J. H. Lady, G. M. Bower, R. H. Adams und F. P. Byrne[1] *IR-spektrophotometrisch* durch. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß ausschließlich Methylgruppen enthaltende Silicone bei 7,92 μ, Phenylgruppen enthaltende Silicone bei 6,97 μ charakteristische Absorptionsbanden aufweisen. Bei Siliconen, die beide Gruppen enthalten, erfolgt auch bei den beiden genannten Wellenlängen Absorption. Durch Aufnahme der IR-Absorptionsspektren von Siliconen mit bekannten Gehalten an Methyl- und Phenylgruppen lassen sich Eich-Spektren herstellen, die durch Vergleich mit den Spektren der zu untersuchenden Silicone deren Methyl-Phenyl-Verhältnis festzustellen gestatten (IR-Spektren und Eichkurve im Original).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1100—1102 (1959). Westinghouse Res. Labs., Pittsburgh, Pa. (USA). K. Söllner

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Die Anwendung der direkten UV-Spektrophotometrie zur Analyse von rohen pflanzlichen Drogen und ihren Extrakten untersucht L. Grlić[1]. Für die Messungen werden nur stark verdünnte Lösungen (von 1:50 bis zu 1:12,000) verwendet. Der gewünschte Verdünnungsgrad wird erzielt, indem man stufenweise das Verdünnungsmittel (gewöhnlich Äthanol oder eine Pufferlösung) hinzufügt, bis bei einer gewählten Wellenlänge ein gegebener Standard-Extinktionswert nahezu erreicht ist. Das ultraviolette Absorptionsspektrum der so vorbereiteten Lösung wird im Jobin-Yvon „Maroc" Spektrophotometer mit Wasserstofflampe und Quarzzellen von 1 cm Dicke gemessen. Es werden von 6 verschiedenen Tinkturen die typischen Absorptionskurven gezeigt. Die Tinkturen waren mit 70%igem Äthanol verdünnt (1. Tinct. Convallariae, 1:300; 2. Tinct. Chamomillae, 1:800; 3. Tinct. Belladonnae, 1:200; 4. Tinct. Digitalis, 1:400; 5. Tinct. Ipecacuanhae 1:250; 6. Tinct. Cinchonae, 1:2500). Eine weitere Abbildung zeigt die Absorptionskurve von Siam-Benzoe und

Sumatra-Benzoe. Außerdem werden die Absorptionskurven von Opiumtypen aus den verschiedensten Herkunftsländern angegeben.

[1] J. Pharmac. Belgique. N. S. **14**, 45–55 (1955). Inst. Arzneimittelkontrolle, Zagreb (Jugoslawien). JOHANNA SEPP

Zur Ermittlung des Äthanolgehaltes galenischer Zubereitungen durch Bestimmung von Siedetemperaturen beschreiben H. BÖHME und H. HOCKE[1] eine Arbeitsweise, bei der man mit etwa 2 ml Untersuchungsflüssigkeit auskommt und die außerdem noch etwa vorhandene Beimengungen an Methanol, Acteon und Isopropanol nachzuweisen gestattet. — *Ausführung.* Man gibt in das in Abb. 1 wiedergegebene Kölbchen einige Siedesteinchen, darauf eine kleine Spatelspitze (50—100 mg) Porzellanscherben von 0,5—1 mm ⌀, sodann 2 ml der zu untersuchenden Tinktur und bringt das an einem Draht befestigte Anschütz-Thermometer so in das Kölbchen, daß es auf den Porzellanscherben aufsteht. Sollte hierbei das Quecksilbergefäß des Thermometers nicht vollständig in die Tinktur eintauchen, so ist eine entsprechende Menge nachzufüllen. Das Kölbchen steht auf einer gelochten Asbestplatte, deren Öffnung von 15 mm ⌀ unten durch ein Messingdrahtnetz von etwa 1 mm Maschenweite verschlossen ist. Man erhitzt mit dem Mikrobrenner, bis die allmählich aufsteigende Rückflußgrenze das obere Ende des Thermometerfadens erreicht hat, liest die Temperatur ab und entfernt die Flamme. Nach Ermittlung des herrschenden Luftdrucks wird die Temperatur auf 760 Torr korrigiert nach der Formel $t_0 = t + 0{,}036\ (760 - p)$, worin t_0 die Siedetemperatur bei 760 Torr, t die abgelesene Temperatur und p den herrschenden Luftdruck in Torr bedeuten. Man entnimmt aus der Kurve, die in einer Abbildung wiedergegeben ist, die zugehörigen Gewichtsprozente Alkohol. — Soll im Anschluß an die Alkoholbestimmung auf flüchtige Beimengungen geprüft werden, so verwendet man statt des in Abb. 1 gezeigten Kölbchens ein solches, das oben geschlossen werden kann und das seitlich einen Stutzen zum Anschluß eines Liebig-Kühlers enthält. Man entfernt das Thermometer aus der Apparatur, erhitzt erneut vorsichtig zum Sieden und fängt getrennte Destillate auf. Die ersten 4 Tr. Destillat werden mit 10 Tr. frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung (1 + 39) und 10 Tr. 15%iger Natronlauge versetzt. Die rote bis gelbe Lösung darf sich auf Zusatz von 2 ml verd. Essigsäure nicht rotviolett oder violett färben (Aceton). Die nächsten 10 Tr. Destillat werden mit 5 ml 0,5 n $KMnO_4$-Lösung und 0,2 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 2 min langem Stehenlassen wird gut mit 1 ml n Oxalsäurelösung gemischt und dann 1 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt. Die völlig farblos gewordene Mischung darf sich nach Zusatz von 5 ml Schiffs Reagens innerhalb von 20 min nicht blau oder blauviolett färben (Methanol), während eine Vergleichslösung, die 2 Tr. Methanol in 1 ml Wasser enthält, bei dieser Probe intensiv rotviolett gefärbt wird. Die letzten 10 Tr. Destillat werden schließlich mit 1 ml Wasser gemischt und mit einer frischbereiteten 1%igen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd in konz. Schwefelsäure unterschichtet. Man beläßt 1 min in heißem Wasserbad, ein carminroter Ring an der Berührungsstelle der beiden Lösungen weist auf die Anwesenheit von Isopropanol.

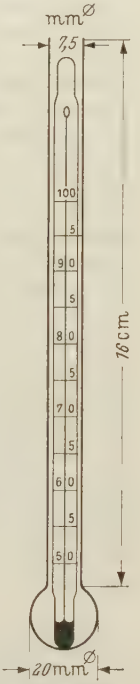


Abb. 1. Apparatur zur Äthanolbestimmung nach BÖHME und HOCKE

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 962—965 (1959). Univ. Marburg/Lahn.
JOHANNA SEPP

Für die spektrophotometrische Bestimmung von p-Hydroxypropiophenon in pharmazeutischen Zubereitungen geben M. Mouton und M. Masson[1] folgende *Arbeitsvorschrift.* Tabletten mit 0,25 g p-Hydroxypropiophenol werden gepulvert und mit kaltem Alkohol ausgezogen. Den Extrakt überführt man in ein 50 ml-Kölbchen und füllt auf. Man filtriert, nimmt 1 ml des Filtrats ab und verdünnt auf das 100fache. Die optische Dichte dieser Lösung mißt man im Spektrophotometer (Jobin-Yvon, Typ Maroc) bei 275 mμ. Phenobarbital stört die Bestimmung nicht. Die Menge an Methyluracil muß bekannt sein, da seine Absorption der von p-Hydroxypropiophenon ähnlich ist. Zur Bestimmung in *Suppositorien* zieht man 1 g 30 min mit 50 ml heißem Alkohol erschöpfend aus, läßt erkalten, filtriert und füllt das Filtrat auf 100 ml auf. Diese Lösung wird in zwei Teile geteilt, den einen verdünnt man auf das 100fache, den anderen auf das 20fache und benutzt beide Lösungen zur Spektrophotometrie. Zur Bestimmung in *Salben* werden 0,833 g Salbe abgewogen, 30 min mit heißem Alkohol ausgezogen, unter fließendem Wasser abgekühlt oder einige Stunden im Eisschrank stehen lassen. Man filtriert in ein 100 ml-Kölbchen, spült mit Alkohol nach und füllt auf. Diesen Extrakt verdünnt man das auf 20fache und dann nochmals auf das 10fache. Bei einem Gehalt von etwa 12% wird so eine Endkonzentration von 0,9996/200000 erreicht. Die spektrophotometrische Messung erfolgt wie oben angegeben.

[1] Ann. pharm. franç. **17**, 72—74 (1959). Lab. Laroche-Navarron, Leuville-sur-Orge (Frankreich). Johanna Sepp

Die Bestimmung von Adrenalin allein und in Mischungen gelingt nach J. van Espen[1] durch Spektrophotometrie von *Adrenochrombisulfitnatrium.* — *Arbeitsweise.* 30 μg Adrenalin werden in 7,5 ml Wasser gelöst, mit 1 ml 0,5 n Natriumacetatlösung und 0,5 ml 2,5%iger Hg $(NO_3)_2$-Lösung versetzt. Nach 20 min wird 1 ml 1%ige Natriummetabisulfitlösung zugegeben und nach 5 min durch eine G 4-Fritte filtriert. In einer 1 cm-Küvette mißt man die optische Dichte bei 352 nm. Die Eichkurve ist von 0—40 μg gerade. — Zur Bestimmung in *Mischungen mit Procain* verwendet man 5,5 ml Wasser, 1 ml 27,2% Natriumacetatlösung, 2,5 ml Quecksilbernitratlösung und nach 10 min 1 ml 4%ige Natriummetabisulfitlösung.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **14**, 56—66 (1959). Kathol. Univ. Louvain (Löwen) (Belgien). Johanna Sepp

Bestimmung von Acetylsalicylsäure, Phenacetin und Coffein in Tabletten. Von C. M. P. Wirth[1] werden alle gängigen Methoden zur Bestimmung dieser Substanzen auf Genauigkeit und Zeitverbrauch untersucht. Für Routinebestimmungen wählten Verff. folgende Verfahren aus: *1. Acetylsalicylsäure.* 0,500 g der pulverisierten Probe werden in einem 150 ml-Erlenmeyer in 50 ml neutralem Alkohol gelöst. Die Lösung wird sofort mit der 0,25 n Natronlauge, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator, titriert. Als Endpunkt nimmt man die erste rötliche Färbung, die nicht sofort verschwindet. 1 ml 0,25 n NaOH = 45,04 Acetylsalicylsäure. Zeitdauer 10 min. *2. Phenacetin* (Modifikation der Methode von E. F. Degner und L. T. Johnson[2]). Die Probe mit ungefähr 0,020 g Phenacetin wird in einen 10 ml-Meßkolben gebracht und mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Man schüttelt gut um und filtriert anschließend durch ein kleines Papierfilter. 3 ml des Filtrates mißt man in einen 50 ml-Meßkolben und fügt 3 ml konz. Salzsäure hinzu. Auf einer Heizplatte wird hydrolysiert und das Volumen gleichzeitig auf ungefähr 1 ml reduziert. Dann wird abgekühlt und mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt. 2 ml dieser Verdünnung mißt man in ein Reagensglas, fügt 8 ml 50%ige Ammoniumcitratlösung hinzu, mischt, fügt 0,1 ml 1%ige wäßrige Chromsäurelösung zu und mischt erneut. Diese Lösung bringt man in ein Wasserbad von 24° C. Nach genau 7 min mißt man im Beckman-Spektrophotometer bei 543 nm. Eine entsprechende

Menge der 0,20%igen Standard-Phenacetin-Lösung (= 3,0 ml) wird in der gleichen Weise behandelt und gemessen. Aus den erhaltenen Werten berechnet man die Phenacetin-Konzentration in der Probe. Zeitdauer ungefähr 1 Std. *3. Coffein*[3]. Von den pulverisierten Tabletten werden 4,000 g genau gewogen, in einen 100 ml-Meßkolben gebracht und mit dest. Wasser zum Volumen aufgefüllt und geschüttelt. Dann filtriert man durch Filtrierpapier (E und D 615, 609 oder ähnliches), verwirft die ersten 30 ml, und mißt dann 50 ml mit einer Meßpipette in einen zweiten 100 ml-Meßkolben. Es werden 5 ml 10%ige Schwefelsäure und anschließend 25 ml 0,1 n Jod-Lösung aus einer Bürette zugefügt. Mit dest. Wasser wird zur Marke aufgefüllt und gut umgeschüttelt. Dann wird durch Filtrierpapier (gleiche Sorte wie oben angegeben) filtriert. Die ersten 25 ml werden verworfen. 50 ml des folgenden Filtrates werden mit einer Meßpipette in ein 150 ml-Becherglas gegeben und der Überschuß an Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert (Stärkelösung als Indicator). Zeitdauer 30 min. — Alle Verfahren sind mit Tabellenwerten belegt.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **34**, 283—295 (1959). Sydney Ross Co., S. A., Mexiko. — [2] Analyt. Chemistry **19**, 330 (1947); vgl. diese Z. **139**, 68 (1953). — [3] Wirth, C. M. P.: Drug Standards **20**, 226 (1952); **26**, 85 (1958). Johanna Sepp

Über die Bestimmung von Phenothiazinderivaten mit beruhigenden Eigenschaften berichtet J. Milne[1]. Genaue Arbeitsvorschriften zur Gehaltsbestimmung der kristallisierten Substanzen und von pharmazeutischen Zubereitungen werden für *Triflupromazin* (Vesprin), *Acepromazin* (Plegicil), *Mepazin* (Pacatal), *Prochlorperazin* (Stemetil), *Perphenazin* (Trilafon) und *Thiopropazat* (Dartal) angegeben. Die 3 erstgenannten sind einbasisch und werden ähnlich bestimmt wie Chlorpromazin und Promazin. Diesmal wird aber Dimethylgelb als Indicator und Quecksilberacetat benutzt. Die zweibasischen Drogen werden in einer Mischung von Benzol-Nitromethan (2:1) potentiometrisch ermittelt. Verschiedene Methoden werden mit dem neuen Verfahren verglichen und diskutiert.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc. sci. Edit. **48**, 117—122 (1959). Dpt. Nat. Health Welfare, Ottawa, Ont. (Canada). B. Rossmann

Über eine chemische Mikromethode zur Bestimmung von Cyanocobalamin in pharmazeutischen Spezialitäten berichten R. Pohloudek-Fabini und G. Brockelt[1]. Das Verfahren beruht auf der bekannten Abspaltung von Cyanwasserstoff beim Belichten im UV-Licht und dessen photometrischer Bestimmung durch die Guajakharz-Kupfersulfat-Reaktion. — *Arbeitsvorschrift.* Das Reagensglas *a* der Apparatur (Abb. 1) wird mit 4 ml des 0,2 m Acetatpuffers vom p_H 4,4 (63 ml 0,2 m Essigsäure + 37 ml 0,2 m Natriumacetatlösung) beschickt.

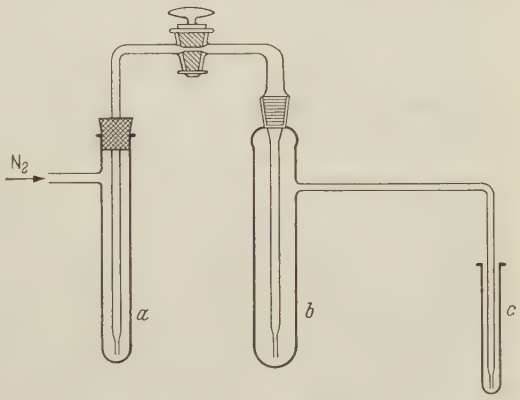


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung der aus Cyanocobalamin in Freiheit gesetzten Blausäure nach Pohloudek-Fabini und Brockelt

Liegt die zu untersuchende Substanz als Flüssigkeit vor, so bringt man davon eine Menge, die 5—50 μg wasserfreiem Cobalamin entspricht, in das Destilliergefäß *b*. Von festen Stoffen wird die entsprechende Menge in zerkleinerter Form mit Wasser in das

Gefäß gespült. In beiden Fällen füllt man mit Wasser auf 8 ml auf, umkleidet das Destilliergefäß mit schwarzem Papier und leitet 5 min lang einen lebhaften gereinigten Stickstoffstrom durch die Apparatur, wobei die Pufferlösung in das Gefäß *b* übergetrieben wird und Spuren freier Blausäure entfernt werden. Danach wird das Destilliergefäß nach Entfernen des schwarzen Papiers und Abstellen des N_2-Stromes mit zwei im Abstand von 3—5 cm angebrachten Quecksilberdampflampen vom Typ HQE 40 belichtet. Nach 30 min wird der gebildete Cyanwasserstoff in die nunmehr mit 0,4 ml einer 0,05 n Natronlauge beschickte Vorlage *c* übergetrieben. Stickstoffstrom und Belichtung werden nach weiteren 60 min abgestellt. In die Vorlage gibt man 0,1 ml 0,33 n Essigsäure, 0,1 ml Kupfersulfatlösung (15 mg $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$/100 ml Wasser) und 0,5 ml einer frisch bereiteten alkoholischen Guajakharzlösung (20 mg/100 ml Äthanol) und mißt die Extinktion der Farblösung nach 2 min in einer Mikroküvette von 5 cm Schichtdicke mit Filter S 57 im Pulfrich-Photometer gegen eine in gleicher Weise zusammengesetzte Mischung der Reagentien. Durch Multiplikation der Extinktion mit dem Faktor 50,76 erhält man die Menge an wasserfreiem Cobalamin in Mikrogramm. Die Aufstellung einer Eichkurve wird nicht für erforderlich gehalten. Die Genauigkeit wird mit $\pm$ 5% angegeben. — Zur Bestimmung von *Gesamtcobalamin* wird das Präparat im Gefäß *b* neutralisiert (p_H 7) und mit einem fünffachmolaren Überschuß an Kaliumcyanid versetzt. Man umkleidet das Gefäß mit schwarzem Papier, läßt 3 Std stehen, säuert mit 0,33 Essigsäuren oder 0,2 m Acetatpuffer auf p_H 4,4 an und leitet 3 Std einen N_2-Strom durch die Apparatur zur Entfernung der überschüssigen Blausäure. Dann ist das gesamte Cobalamin in Cyanocobalamin umgewandelt, das dann wie angegeben bestimmt werden kann.

[1] Pharmazie **14**, 253—257 (1959). Univ. Greifswald. L. Acker

Eine Methode zur Bestimmung von Streptomycin und Dihydrostreptomycin schlagen E. M. Barilari und M. Katz[1] vor. — *Arbeitsweise.* In eine Reihe von Folin-Wu-Behältern gibt man die schwefelsaure 0,1%ige Streptomycinlösung, füllt auf 2 ml mit dest. Wasser auf und gibt 2 ml einer alkalischen Kupferlösung zu (siehe unten). Die Gläschen stellt man 8 min in ein Wasserbad. Man läßt abkühlen, fügt 2 ml Phosphormolybdänsäurelösung (siehe unten) zu und füllt auf 12,5 ml mit einer 1 : 4 verd. Lösung von Phosphormolybdänsäure auf. Nach 10 min wird mit einem Crudo-Caamaño-Colorimeter unter Verwendung des Filters 42 colorimetriert. Ein Blindwert wird in gleicher Weise behandelt. — Die *Bestimmung von Dihydrostreptomycin* erfolgt nach einer kurzen Hydrolyse mit 2 n Schwefelsäure und Neutralisation nach derselben Arbeitsvorschrift. Verschiedene Untersuchungen zeigten die gute Anwendbarkeit dieser Methode. 5 μg/ml können so bestimmt werden. Die Grenzkonzentration beträgt 1 : 200000. — *Phosphormolybdänsäurelösung.* In einem 1 l-Erlenmeyer-Kolben löst man 70 g Molybdänsäure (Ammoniummolybdat) und 10 g Natriumwolframat in 400 ml 10%iger Natronlauge und 400 ml Wasser. Man verkocht das Ammoniak, kühlt ab, verdünnt auf 700 ml, fügt 250 ml 85%ige Phosphorsäure zu und verdünnt auf 1 l. — *Alkalische Kupferlösung.* Die Lösung wird hergestellt, indem man 40 g wasserfreies Natriumcarbonat in 400 ml Wasser löst, in einem 1 l-Kolben 7,5 g Weinsäure und 4,5 g krist. Kupfersulfat hinzugibt und auffüllt.

[1] An. Asoc. quím. argent. **46**, 310—317 (1958). Fac. Med., Univ. N. de Tucuman (Argentinien). Irmgard Pfitzer

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Oxytetracyclin eignet sich nach E. Hannig und H. Heyroth-Straube-Kögler[1] die Farbreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in stark schwefelsaurer Lösung. Mit diesem Reagens ist

eine Unterscheidung der Antibiotica Oxytetracyclin, Tetracyclin und Chlortetracyclin möglich. — *Qualitativer Nachweis.* 0,1—0,3 mg Probe (als Hydrochlorid) werden mit 2 Tr. einer 1%igen frisch bereiteten Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Schwefelsäure [19 g Säure (D 1,84) + 1 ml Wasser] versetzt und 1 sec über einer kleinen Flamme erwärmt. Mit *Oxytetracyclin* entsteht eine violettstichige Blaufärbung, mit *Tetracyclin* eine beständige Violettfärbung und mit *Chlortetracyclin* eine blaue Färbung. Beim Verdünnen mit 1 ml Wasser erfolgt bei den beiden ersten Substanzen ein Farbumschlag nach Gelb, während beim Chlortetracyclin ein hellgrüner Farbton entsteht. — *Quantitative Bestimmung.* Das in Methanol gelöste Oxytetracyclinhydrochlorid (etwa 200—800 μg) wird in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen vorsichtig auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Trockne erwärmt. Der Abdampfrückstand wird dann mit 4 ml frisch hergestellter Reagenslösung (siehe oben) aufgenommen. Ist das Oxytetracyclin gelöst, wird der Erlenmeyer-Kolben mit einem Glasstopfen verschlossen und nochmals auf dem Wasserbad 15 min erhitzt. Während dieser Zeit schlägt die anfangs rote Farbe in ein violettstichiges Blau um. Anschließend wird der Kolben unter der Wasserleitung auf Zimmertemperatur abgekühlt, die Farblösung in ein 25 ml-Meßkölbchen überführt und bis zur Marke mit konz. Schwefelsäure aufgefüllt. Die mehrere Stunden beständige Farblösung wird im Pulfrich-Photometer mit Filter S 57 in einer 0,5 cm Küvette gegen konz. Schwefelsäure als Bezugslösung photometriert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve (200—800 μg).

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **98**, 385—389 (1959). Univ. Halle-Wittenberg u. Staatl. Inst. Arzneimittelprüfg., Jena. H. Garschagen

Das pharmazeutisch verwendete 5,7-Dijod-8-hydroxychinolin läßt sich nach H. H. Kavarana[1] in nichtwäßrigem Medium alkalimetrisch bestimmen. Die Substanz wird in neutralisiertem Dimethylformamid gelöst und mit einer Lösung von Natriummethylat in Methanol titriert. Kohlendioxyd soll dabei möglichst ausgeschlossen werden, bei genaueren Analysen empfiehlt es sich, unter N_2 zu arbeiten. Gegenüber den bisherigen Verfahren, die wesentlich mehr Zeit beanspruchen, sind die Abweichungen kleiner als 1%. Kaolin und Atropinsalze, die meist in den Dijodhydroxychinolintabletten enthalten sind, stören nicht, wohl aber Sulfonamide, Barbiturate und einige Phenole und Imide. — *Ausführung.* Man versetzt 20 ml Dimethylformamid mit 4 Tr. Thymolblau (1 g in 100 ml Dimethylformamid) und titriert mit 0,1 m Natriummethylatlösung bis zum Umschlag nach Grün. Dann gibt man 100—200 mg der Probe dazu und titriert wieder mit Methylatlösung bis die grüne Farbe mindestens $^1/_2$ min bestehen bleibt.

[1] Amer. J. Pharmacy Sci. Support. publ. Health **131**, 184—187 (1959). British Drug Houses Ltd., Bombay (Indien). G. Denk

Alkaloide. *Zur Bestimmung von Ephedrin* empfehlen G. Dušinský und T. Čavaňák[1] die polarographische Bestimmung des Benzaldehyds, der aus Ephedrin durch Oxydation mit Brom entsteht. — *Ausführung.* Das Ephedrin wird in einer Phosphatpufferlösung p_H 6,5—7,0 so aufgelöst, daß die Lösung in 1 ml 0,25—1,0 mg Ephedrinhydrochlorid enthält. Von dieser Lösung entnimmt man 1 ml, setzt 1 ml 2 n KCl-Lösung, 1 ml Pufferlösung sowie 1 ml gesätt. Bromlösung hinzu und erwärmt das Gemisch in einem geschlossenen Probierröhrchen 2 min im siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten setzt man 2,5 ml Methanol und 3,5 ml Pufferlösung zu und beseitigt das überschüssige Brom mit einem Stickstoffstrom. Die polarographische Stufe wird dann bei — 0,8 V (gesätt. Kalomelelektrode) registriert. Im Konzentrationsbereich von 0,1—1 mg ist die Stufenhöhe von der Benzaldehydkonzentration linear abhängig. Das Ephedrin wurde erfolgreich in Anwesenheit von

folgenden Verbindungen bestimmt: Pentamethylentetrazol, bis-N-Diäthylamid der o-Phthalsäure, Acetylsalicylsäure, Phenylhydrargyrumborat, Lactose, Saccharose, Stärke und gewöhnliche Bestandteile der Tablettenmasse.

[1] Čsl. Farmac. 8, 205–208 (1959) [Slowakisch]. (Mit russ, dtsch. u. engl. Zus.fass.). Staatsanst. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR). Z. Stejskal

Für den mikrochemischen Nachweis von Anabasin (AB) und dessen Unterscheidung von Nicotyrin (NT) und Nicotin (NC) gibt G. Sandri[1] einige *neue Fällungsreagentien* an. — *Arbeitsweise.* Man wendet die von F. Pavelka[2] beschriebene Technik an, indem man die bromwasserstoffsauren Lösungen des Alkaloids mit dem Reagens mischt und die entstandenen Kristalle unter dem Mikroskop betrachtet. AB bildet zwar mit Kaliumwismutjodidlösung nach G. Capelli[3] rotbraune Kristalle, diese lassen sich aber nicht für den speziellen AB-Nachweis heranziehen, da das Reagens auch mit vielen anderen Alkaloiden und organischen Basen ähnlich kristallisierte Fällungen gibt. Dagegen wirkt die nach G. Cavicchi[4] hergestellte *Wismutbromwasserstoffsäure* (I) unter Bildung charakteristischer spitzer, nadelförmiger Kristalle, die zu feinen Drusen vereinigt sind. *Goldbromwasserstoffsäure* (II, nach G. Sandri[5]) bildet farnkrautartig vereinigte dendritische Formen noch bei einer AB-Verdünnung von 0,2 mg/ml; *Platinbromwasserstoffsäure* (III, Herstellung nach G. Sandri[6]) entwickelt rasch kleine orangerote Prismen (Grenzkonzentration 0,5 mg AB/ml). NT bildet mit I nadelförmige, hellgelbe, mit III lanzettförmige, orangefarbige Kristalle, die sich durch ihren Habitus deutlich von denen des AB unterscheiden. *Cadmiumbromidlösung* (IV) liefert mit NT lange, nadelförmige, zu Drusen vereinigte Kristalle, während AB keine kristallisierte Verbindung ergibt. NC bildet demgegenüber mit IV große kubische Kristalle, die sich von dem analogen NT-Doppelsalz eindeutig unterscheiden. Durch Einwirkung von I entstehen monokline, charakteristisch verlängerte Kristalle. Weitere Fällungsmittel für NC sind konz. *Quecksilberbromidlösung*, die prismatische Kristalle mit charakteristisch gestufter Oberfläche entstehen läßt, *Zinkbromidlösung*, die große rechteckige, stark lichtbrechende Prismen und *Kupferbromidlösung*, welche große, rotbraune, mandelförmige Kristalle bildet. *Cadmiumjodid* fällt auch aus stark verdünnten NC-Lösungen prismatische, monokline Kristalle aus. Weitere typisch ausgebildete Niederschläge entstehen aus NC mit verschiedenen *Rhodaniden*. Zur Unterscheidung der genannten 3 Alkaloide lassen sich die charakteristischen Formen der Verbindungen von AB und NT mit II und III heranziehen, während NT und NC durch die unterschiedliche Form ihrer Doppelsalze mit IV erkannt werden können. (Zahlreiche Mikrophotos im Original.)

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 221–229. Univ. Bologna (Italien). — [2] Microanalisi. I. Inorganica qualitativa. Firenze: Cya. 1954. — [3] Ann. chim. applicata. **14**, 254 (1924). — [4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 1015 (1951); vgl. diese Z. **141**, 397 (1954). — [5] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 248; vgl. diese Z. **165**, 317 (1959). — [6] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 214; vgl. diese Z. **172**, 236 (1960). K. Söllner

Ein spektrophotometrisches Schnellverfahren für die Bestimmung der Gesamt-Nicotin-Alkaloide in Tabakrauch haben S. W. Pleasants, C. M. Haynes und L. S. Harrow[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man verraucht 10 Zigaretten unter Verwendung eines automatischen Gerätes, das je Minute innerhalb von 2 sec einen Zug von 35 ml Volumen ausführt, und adsorbiert den entstandenen Rauch an einen Bausch aus Glaswatte oder an ein anderes Adsorptionsmittel, das geeignet ist, Partikel von 0,1 μg und größer aus der Gasphase abzutrennen. Dieses wäscht man nach beendeter Adsorption 4 mal mit je 10 ml 0,05 n Salzsäure, dann verdünnt man

die vereinigten Waschsäuren mit 0,05 n Salzsäure auf genau 50 ml und überführt 10 ml dieser Lösung in ein von R. B. GRIFFITH[2] beschriebenes Schnell-Destilliergerät, aus dem man etwa 100 ml abdestilliert und verwirft. Nach Entfernung dieses ersten Destillates alkalisiert man den Inhalt des Destillierapparates mit je einer 00-Kapsel Natriumchlorid und Natriumhydroxyd und destilliert erneut bis zu einem Volumen von 98 ml in einen mit 5 ml 3 n Schwefelsäure beschickten 100 ml-Meßkolben. Man füllt diesen mit dest. Wasser bis zur Marke auf, mischt den Inhalt gut und bestimmt in einem Spektrophotometer die UV-Absorption des Destillates zwischen 230 und 300 mμ. Dann zieht man durch die beiden niedrigsten Punkte beiderseits des Absorptionsmaximums der so gewonnenen Absorptionskurve eine Gerade und ermittelt den Abstand der bei etwa 260 mμ liegenden Absorptionsspitze von dieser Basislinie (A). Ebenso verfährt man mit einer Standardlösung bekannten Nicotingehaltes (A'). Den Gehalt des Rauches einer Zigarette an Gesamt-Nicotinalkaloiden in Milligramm berechnet man durch Einsetzen der gefundenen Absorptionswerte in die Formel: $(A/A') \cdot$ mg/ml Nicotingehalt der Standardlösung · Verdünnungsfaktor/Zahl der verrauchten Zigaretten (Tabellen im Original).

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 424—427 (1959). Philip Morris Inc., Richmond, Va. (USA). — [2] Tobacco Sci. **1**, 130 (1957). K. SÖLLNER

M. STERESCŬ und N. POPOVICI[1] empfehlen folgende *papierchromatographische Methode zur Identifizierung und Bestimmung von Atropin und Scopolamin in Gegenwart von großen Mengen Papaverin und Spartein.* Auf einem 10—12 cm breiten und ungefähr 40 cm langen Whatman-Papierstreifen (Nr. 1) werden auf die Startlinie an einem Ende des Streifens zweimal je 0,03 ml Alkaloidvergleichslösung bzw. 0,03 ml der zu untersuchenden pharmazeutischen Zubereitung (Spasmoverin) aufgetragen. Die Alkaloidvergleichslösung muß möglichst die gleiche Zusammensetzung haben wie die zu untersuchende Lösung. Sie enthält im vorliegenden Falle 0,05 g Atropinsulfat, 0,05 g Scopolaminhydrobromid, 2 g Papaverinhydrochlorid, 5 g Sparteinsulfat, Wasser ad 96,4 ml. Nach Trocknung der Flecke (die vom Glycerin herrührenden Spuren haben auf den Verlauf der Prüfung keinen Einfluß) imprägniert man das Papier nach dem Verfahren von I. PODOVRÁGEANU und M. STERESCŬ[2] mit Formamid (Formamid-Alkohol, 50:50 mit Zusatz von 1% Essigsäure). Das Papier wird mit den Dämpfen von Äthanol-Essigsäure-Wasser (5:6:89) 24 Std lang äquilibriert, dann wird 18 Std lang absteigend chromatographiert. Man trocknet bei 105° C, trennt den der Vergleichslösung entsprechenden Streifen ab und besprüht mit Dragendorff-Reagens (0,85 g Wismutoxynitrat in 40 ml Wasser + 10 ml Essigsäure werden mit 8 g KJ in 20 g Wasser gemischt. 10 ml dieser Lösung verdünnt man vor Gebrauch mit 20 ml Essigsäure und 100 ml Wasser). Auf der Startlinie erhält man einen großen orangegelben Fleck, der dem Gemisch von Spartein und Atropin entspricht; das Papaverin ist mit der Front des Lösungsmittels gewandert, das Scopolamin bildet einen gelb-orangefarbigen Fleck ungefähr 15 cm von der Startlinie entfernt. Man eluiert aus den ausgeschnittenen Flecken gesondert das Scopolamin und das Gemisch Atropin-Spartein. Die Lösungen gibt man in zwei Schalen und läßt sie bis zur Trockne eindampfen. In einer anderen Schale werden 0,15 ml einer Sparteinsulfatlösung bis zur Trocken eingeengt. Zur Durchführung der Farbreaktion löst man den Rückstand aus der Schale in 6 ml Pyridin auf und gibt dann die Lösung in eine 2 cm-Küvette des Photometers. Man setzt 0,4 ml einer 0,5%igen methylalkoholischen Kaliumhydroxydlösung zu, deckt die Küvette ab und mißt die Extinktion mit dem Lichtfilter S 57 im Pulfrich-Photometer etwa 5 min nach Zugabe der Reagentien; als Vergleichslösung dient ein Gemisch aus 6 ml Pyridin und 0,4 ml Reagenslösung. Zur Auswertung dienen Eichkurven (Geraden), die man mit Scopolamin-Vergleichslösung (0,05 g Scopolaminhydrobromid

in 500 ml) bzw. mit Atropin-Vergleichslösung (0,05 g Atropinsulfat + 5 g Sparteinsulfat in 482 ml Wasser) erhält.

[1] Pharmazie **14**, 313—316 (1959). Inst. chem.-pharmaz. Forsch., Bukarest (Rumänien). — [2] Farmacia **5**, 238 (1956). JOHANNA SEPP

Für die photometrische Mikrobestimmung von Lupinen-Alkaloiden geben M. WIEWIÓROWSKI und J. SKOLIK[1] folgende *Arbeitsvorschrift.* Man verreibt 300—400 mg der gemahlenen Samen mit etwa 6 Tr. 2 n Kalilauge, mischt die Anreibung mit 600 mg Kieselgur und bringt das Gemisch quantitativ in eine am unteren Ende mit einer Schicht alkalischem Kieselgur (15 g Kieselgur mit 5 ml 2 n Kalilauge verreiben) verschlossene Extraktionsröhre. Dann beschickt man die Spitze der Säule mit 9 ml Chloroform (Clf) und läßt dieses tropfenweise auf ein 50 × 200 mm großes Stück Filtrierpapier Whatman Nr. 3 oder Schl. & Sch. 23 15 laufen, wobei man erforderlichenfalls die Verdunstung des Clf durch Aufblasen eines Kaltluftstromes beschleunigt. Den Trockenrückstand befeuchtet man mit einer Mischung aus Aceton, Essigsäure und Wasser (10:1:6), und trocknet ihn im Vakuum über P_2O_5 und KOH bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches. Dann stellt man den Streifen in ein Becherglas, dessen Boden mit etwas Clf beschickt ist, welches beim Hochsteigen die meisten der mit der Lösungsmittelfront wandernden Begleitstoffe am oberen Ende des Papiers ablagert. Nach dessen Abtrennung schneidet man den Rest des Streifens zu einer schmalen Zunge und eluiert nun auf gleiche Weise mit Methanol (Me), wobei sich die leichtlöslichen Alkaloidsalze auf der Mitte der Zunge festsetzen. Man schneidet diese ab, spitzt ein Ende an, steckt dieses in einen kleinen Einschnitt auf dem Startpunkt eines Rundfilterchromatogrammes aus Whatman-Papier Nr. 1 von 150 mm ⌀ und überführt die Alkaloide auf diesen mit Me nach einem von J. SKOLIK[2] früher beschriebenen Verfahren. Auf gleiche Weise versieht man weitere Startpunkte mit den Testalkaloiden, wobei insgesamt 4 Startpunkte auf dem gleichen Rundfilter beschickt werden können. Nun sättigt man das Papier 2 Std lang mit Wasser- und n-Butanoldampf und entwickelt 2 mal mit wassergesätt. n-Butanol, wobei man den Abstand des Flüssigkeitsspiegels auf 10 mm einstellt. Nach dem Trocknen lokalisiert man die Testalkaloide mit Joddämpfen, schneidet die entsprechenden Segmente aus und eluiert sie 30 min lang mit 3 ml Wasser in einem von J. SKOLIK[2] beschriebenen Gerät. Man überführt die Eluate in 50 ml, Scheidetrichter, gibt 5 ml BTB-Lösung und 10 ml Clf zu, schüttelt 5 min lang, überträgt nach dem Absitzen genau 5 ml der durch etwas Watte filtrierten Clf-Phase in eine PKG-Probierglasküvette, fügt 5 ml 0,002 Natronlauge in Me zu und ermittelt in einem Lange-Colorimeter mit Orangefilter OG 2 die Extinktion. Der Alkaloidwert läßt sich mit einem Fehler von etwa 3% durch Vergleich mit sinngemäß hergestellten Eichkurven feststellen (Tabellen und Eichkurven im Original). — *BTB-Lösung.* Man mischt 2 Volumina einer Lösung von 1,560 g Bromthymolblau in 5 ml 0,1 n Natronlauge, mit dest. Wasser auf 500 ml ergänzt, mit 48 Volumina einer Mischung von 171 ml 0,05 m Boraxlösung und 829 ml 0,2 m Borsäurelösung (p_H 8,0).

[1] Roczniki Chem. **33**, 461—469 (1959). Ökonom. Hochsch. u. Poln. Akad. Wiss., Posen (Polen). — [2] Roczniki Chem. **33**, 525 (1959). K. SÖLLNER

Eine fluorimetrische Methode zur Bestimmung des Chinins im Tonic Water hat F. STRACHE[1] ausgearbeitet. — *Verfahren.* Man stellt zunächst argentometrisch den Kochsalzgehalt des zu untersuchenden Tonic Water fest. Liegt dieser nicht erheblich über dem vom DAB 6 als „Trübung" definierten Wert, so kann er unberücksichtigt bleiben. Andernfalls ist die herzustellende Chinin-Bezugslösung mit dem ermittelten NaCl-Gehalt zu versetzen. Zu deren Bereitung stellt man eine Chinin-Stammlösung

her durch Lösen von 115,1 mg Chinin. sulfuric. sicc. (entsprechend 100,0 mg Chinin. basic. sicc.) in wenig verd. Schwefelsäure und Auffüllen mit dest. Wasser auf 1000 ml. Dann verdünnt man 10 ml der Stammlösung mit etwa 5%iger Schwefelsäure auf 100 ml und stellt die Durchlässigkeit dieser Bezugslösung in einem Eppendorf-Gerät unter Einsatz der Fluorescenz-Ausrüstung auf die Durchlässigkeit 100 ein. Man verdünnt nun 10 ml des Analysenmaterials mit der gleichen Schwefelsäure auf 100 ml und ermittelt die Durchlässigkeit dieser Verdünnung. Die Ablesung des Chininwertes erfolgt aus folgender Tabelle:

Tabelle. *Fluorescenz von Chininlösungen in 4,5%iger Schwefelsäure bei verschieden hohem Kochsalzgehalt*

Durchlässigkeit D =	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Milligramm Chinin im Liter 4,5%ig. Schwefelsäure ohne Cl	0,8	1,7	2,6	3,5	4,4	5,4	6,5	7,7	8,8	10,0
+ 35,5 mg Cl⁻/l	0,9	1,8	2,8	3,8	4,9	6,0	7,2	8,4	9,7	(D 92 = 10,0)
+ 71 mg Cl⁻/l	1,0	2,0	3,0	4,1	5,3	6,6	8,0	9,3		(D 85 = 10,0)
+ 142 mg Cl⁻/l	1,1	2,2	3,4	4,7	6,2	7,7	9,2			(D 75 = 10,0)
+ 254 mg Cl⁻/l	1,4	3,0	4,6	6,6	8,7					(D 56 = 10,0)

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **55**, 153—154 (1959). Hyg. Inst., Hansestadt Hamburg. K. Söllner

Nach A. W. M. Indemans, I. M. Jakovljevic und J. J. A. M. v. d. Langerijt[1] kann man *Reserpin in pharmazeutischen Präparaten* schnell bestimmen, indem man 50—300 µg in 6 ml Eisessig löst, mit 0,4 ml einer 2%igen wäßrigen *Natriumnitritlösung* versetzt und im kochenden Wasserbad 5 min erwärmt. Nach Abkühlen unter der Wasserleitung spült man mit 40 ml Wasser in einen Scheidetrichter über und schüttelt 1 min mit 10 ml Chloroform aus. Von der über Watte filtrierten Chloroformschicht werden die ersten 2 ml verworfen, im Rest wird die Extinktion bei 465 mµ gemessen. Die durch Hydrolyse gebildete orange Färbung wird vom Chloroform nicht extrahiert. Eine Eichkurve für Reserpinlösungen muß aufgestellt werden. Bei *Tabletten* wird 1 mg feingepulverte Substanz mit 10 ml Eisessig extrahiert. Man filtriert in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht den Rückstand mit 10 ml Eisessig aus und füllt auf. 5 ml, die 200 µg Reserpin enthalten sollen, werden nach Vorschrift behandelt. *Injektionslösungen* (mit 2,5 mg Reserpin) verdünnt man mit Eisessig auf 25 ml und entnimmt 2 ml für die Bestimmung.

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 1—8 (1959) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Lab. Nederlandse Apothekers, Utrecht (Holland). B. Rossmann

M. Kuntze und M. Hädicke[1] bestimmten *den Alkaloidgehalt von Tinctura Strychni und Tinctura Aconiti* mit Aluminiumoxyd (Woelm) chromatographisch. — *Ausführung.* 10 g Aluminiumoxyd Woelm basisch (Aktivitätsstufe 1) werden in ein Rohr von 12 mm ⌀ und 400 mm Länge gegeben, nachdem zuvor ein kleiner Wattebausch vor die untere Öffnung gestopft wurde. Durch leichtes Klopfen wird das Aluminiumoxyd etwas verdichtet. Nun werden 10 g Tinctura Strychni vorsichtig aufgegossen und nach dem Einsickern nach und nach mit insgesamt 50 ml 90%igem Alkohol nachgewaschen. Der Auslaufhahn des Rohres wird mit Alkohol gut abgespült, da sich das Lösungsmittel leicht daran hochzieht und verflüchtigt, während die Alkaloidbase sich abscheidet und so der Bestimmung entgeht. Anschließend läßt man das Eluat auf dem Wasserbad bis auf 10 ml eindampfen. Es wird mit 10 ml frisch ausgekochtem dest. Wasser verdünnt und nach Zusatz von 5 Tr. Methylrotlösung mit 0,1 n Salzsäure bis zum Farbumschlag titriert. Danach werden nochmals 50 ml frisch ausgekochtes, dest. Wasser zugegeben, wobei die Farbe wieder nach Gelb

umschlägt, und es wird bis zur erneut auftretenden Rotfärbung titriert. (1 ml 0,1 n Salzsäure ≃ 36,42 mg Alkaloide, berechnet auf *Strychnin* und *Brucin*). Bei der chromatographischen Bestimmung von Tinctura Aconiti erwies es sich als vorteilhaft, wegen des außerordentlich geringen Alkaloidgehalts von 20 g auszugehen und weiterhin das Eluat zur Trockne einzudampfen. Auf diese Weise wurden um etwa 7% tiefere Werte als nach dem Verfahren des Erg.-B. 6 erhalten. Die Arbeitsweise ist sonst die gleiche wie die für Tinctura Strychni.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **98**, 444—446 (1959). Staatl. Inst. Arzneimittelprüfung, Jena. JOHANNA SEPP

Die Trennung von Aconitum-Alkaloiden mittels Ionenaustauscher-Chromatographie haben T. OKAMOTO und K. MITSUOKA[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man bringt das zu trennende Alkaloidgemisch auf eine Säule aus Amberlite IRC-50 mit verschiedenen Dimensionen und eluiert mit wäßrigen oder alkoholhaltigen Phosphat-Acetat-Borat-Pufferlösungen unterschiedlicher p_H-Werte, indem man mit p_H 5 beginnt. Zur Herstellung der gepufferten Eluierflüssigkeiten verwendet man folgende Lösungen: A. 46,14 g 90%ige Phosphorsäure, 24,00 g Essigsäure, 24,74 g Borsäure; mit destilliertem Wasser auf 1000 ml ergänzt. B. 2 n Natronlauge. Durch Mischen von je 200 ml Lösung A mit verschiedenen Mengen Lösung B erhält man folgende p_H-Stufen: p_H 5: 63 ml B, p_H 4: 53 ml B, p_H 3: 45 ml B, p_H 2: 30 ml B. Man sammelt jeweils Fraktionen von 50 ml und setzt, nachdem 4—5 Fraktionen eluiert wurden, die Auswaschung mit dem Puffer der nächst niederen p_H-Stufe fort. Das Original enthält mehrere Diagramme mit Eluierungskurven, aus denen hervorgeht, daß die Adsorption der Alkaloide an das Austauscherharz nicht proportional dem p_H-Wert der entsprechenden Base (Tabelle im Original) ist, sondern daß auch eine gewisse nicht-ionogene Adsorption stattfindet.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **79**, 214—218 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Fac. Pharmac. Sci., Univ. Tokyo (Japan). K. SÖLLNER

Das Beruhigungsmittel α-(4-Piperidyl)-benzhydrol-hydrochlorid (Azacyclonol) wird nach K. KAKEMI, T. UNO und H. YAMASHINA[1] colorimetrisch in wäßrigen Lösungen bestimmt. — *Arbeitsweise.* 5 ml der Probe werden mit 1 ml 0,3%iger Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonatlösung und 1 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Nach 1 min kühlt man in Eis und extrahiert dann mit 4 ml Chloroform. Die Chloroformschicht wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und die Absorption bei 458 mμ gemessen. — Zur *Bestimmung in Urin* werden 10 ml mit 4 g Ammoniumsulfat und 8 ml 10%iger Natronlauge versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird mit Clark-Lubs-Pufferlösung von p_H 9,0 gewaschen und mit 5 ml 0,1 n Salzsäure ausgeschüttelt. Darauf wird wie oben beschrieben weiter behandelt, aber diesmal mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Hierbei wird die Absorption bei 428 mμ gemessen. 50—60% des verabreichten Azacyclonols werden innerhalb von 24 Std im Urin ausgeschieden.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **79**, 440—443 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Med. Fac., Univ. Kyoto (Japan). B. ROSSMANN

Die papierchromatographische (p-chr) Auftrennung von 1-Äthinyl-cyclohexyl-carbaminat (Valamin), 1-Äthinyl-cyclohexyl-allophanat (Dolcental, Dolcentol) und ihren Stoffwechselprodukten aus Harn haben F. R. PREUSS und R. KOPP[1] durchgeführt. — *Isolierung.* Man säuert den Tagesurin mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure auf p_H 2 an, perforiert ihn 4 Std lang mit Äther und schüttelt den Ätherauszug mit $^1/_3$ seines Volumens 5%iger Bleiacetatlösung $^1/_2$ min lang. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase trocknet man den Ätherextrakt mehrere Stunden mit frisch geglühtem Natriumsulfat, verdampft das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in 20 ml

Äther auf, läßt die Lösung langsam durch eine 0,8 cm starke Säule von 0,5 g Aktivkohle fließen, wäscht 2mal mit je 20 ml Äther nach und dampft wieder zur Trockne ein. Der in 0,01—0,05 ml absol. Äthanol gelöste Rückstand dient für die papierchromatographische Auftrennung. — *Durchführung.* Man verfährt nach der von Verff. in einer früheren Mitteilung[2] beschriebenen Technik. Sollen besonders die Abbauprodukte mit niedrigen R_f-Werten scharf getrennt werden, so verwendet man als Fließmittel 45% Dioxan (Merck) in Ligroin (Riedel de Haën, Kp 98—100° C, nochmals fraktioniert). Die Metabolite mit höheren R_f-Werten lassen sich dagegen gut mit Dioxan-Ligroin (30 : 70 v/v) trennen. Die Vortrocknung des mit einer 30%igen Lösung von 1,2-Propylenglykol in absol. Äthanol getränkten Schl. & Sch.-Papieres Nr. 2043b mgl an der Luft muß auf mindestens 30 min ausgedehnt werden. Verwendet man eine methanolische Lösung des Propylenglykols, so kann die Nachtrocknung bei 120—130° C unterbleiben. Zu beachten ist ferner, daß das Volumen der Chromatographierkammer einen wesentlichen Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Komponenten mit hohem R_f-Wert ausübt. Bei Verwendung größerer Gefäße tritt wegen des Verdunstens größerer Ligroinmengen eine Erhöhung der R_f-Werte ein. Nach Körperdurchgang lassen sich sowohl bei Valamin als auch bei Dolcental 6 Metabolite feststellen. Das Original enthält mehrere Skizzen von P-chr, Tabellen und eine Zusammenstellung weiterer Fließmittel.

[1] Arzneimittel-Forsch. 9, 255—262 (1959). Pharmaz. Inst., Univ. Freiburg i. Br. — [2] Preuss, F. R., u. R. Kopp: Arzneimittel-Forsch. 8, 412 (1958); vgl. diese Z. **167**, 298 (1959). K. Söllner

Zur Bestimmung von Diacetoxydiphenyl-pyridyl-methan(I) in Laxantien arbeiteten S. Casadio und F. Sossi[1] ein potentiometrisches Titrationsverfahren in nichtwäßrigem Lösungsmittel aus. Zur *Ausführung* pulverisiert man 40 Tabletten des Medikamentes (bestehend aus 50 mg Divanillidencyclohexanon, 10 mg 1,8-Dihydroxyanthrachinon, 100 mg Milchsäurebakterienkultur, lebend getrocknet, und 3 mg I), homogenisiert und wägt genau eine 10—20 Tabletten (30—60 mg I) entsprechende Menge ab. Diese vermischt man mit etwa 10—15 g trockenem, vorher mit Chloroform gewaschenem Quarzsand und extrahiert das Gemisch im Soxhlet mit 100 ml Chloroform solange, bis es nicht mehr von der Probe gefärbt wird. Den Extrakt verdampft man zur Trockne, fügt 40 ml Eisessig hinzu und erwärmt schwach bis zum Auflösen. Nach dem Auskühlen versetzt man mit 10 ml Essigsäureanhydrid und titriert potentiometrisch mit einer 0,01 n Lösung von Perchlorsäure in Eisessig. 1 ml dieser Lösung entspricht 0,00329 g I.

[1] Boll. chim. farmac. **98**, 332—334 (1959). Sigurta Farmaceutici, Milano (Italien). H. Freytag

4. Analyse von biologischem Material

Die Bestimmung des Kupfers im Blutserum führen J. Dezsö und T. Fülöp[1] mit *Bleidiäthyldithiocarbaminat* durch. Sie modifizieren die Methode von T. Callan und J. A. R. Henderson[2], indem sie statt des Natriumsalzes der Diäthyldithiocarbaminsäure das Bleisalz verwenden und den gebildeten Kupferkomplex mit n-Butanol, statt mit Chloroform ausschütteln. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,3 μg Cu/ml. Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Pb, Al und Mn stören nicht. — *Arbeitsweise.* 1 ml Serum wird mit 6 ml Wasser verdünnt, mit 1 ml 20%iger Salzsäure versetzt und 10 min stehen gelassen. Dann gibt man 2 ml 20%ige Trichloressigsäure zu und filtriert nach weiteren 10 min. Zu 5 ml Filtrat gibt man 1 ml 2,5%ige ÄDTA-Lösung und 1 Tr. 1%ige alkohol. p-Nitrophenollösung, neutralisiert mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung und säuert mit 0,5 n Schwefelsäure bis zur Entfärbung an. Dann schüttelt man mit

5 ml Bleidiäthyldithiocarbaminat-Reagens (siehe unten) aus, und mißt die Extinktion in einer Kleinküvette bei 5 cm Schichtdicke im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 43. Die Werte werden aus einer Eichkurve ermittelt. Zur Herstellung des Kupferstandards löst man 1 g Elektrolytkupfer in 20 ml 6 n Salzsäure, dampft auf dem Wasserbad zur Trockene ein, löst den Rückstand in 1 l 0,1 n Salzsäure und verdünnt um das 100fache. — *Bleidiäthyldithiocarbaminat-Reagens.* Man löst 0,05 g Bleiacetat in Wasser, fügt 2,5 ml 10%ige Kalium-Natrium-Tartratlösung zu und macht mit 2 n Kalilauge alkalisch. Zur Entfernung von Kupfer- und Eisenspuren setzt man 2,5 ml 1 n Kaliumcyanidlösung zu und fällt mit einer wäßrigen Lösung von 0,06 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat. Man filtriert durch eine Glasfritte, wäscht mit Wasser nach und löst den Niederschlag in n-Butanol. Dann füllt man mit n-Butanol auf 500 ml auf. Das Reagens ist in einer braunen Flasche 1 Jahr haltbar.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 592—595. Univ. Debrecen (Ungarn). — [2] Analyst **54**, 650 (1929); vgl. diese Z. **81**, 138 (1930). URSULA BAUMANN

Calcium. R. HERRMANN und W. RICK[1] berichten, daß für die *flammenspektrophotometrische Calciumbestimmung in Serum* auch bei Verwendung direkter Zerstäuber und heißer Flammen der Störeinfluß des Eiweißgehaltes ausgeschaltet werden kann, wenn man nicht wie üblich 1:20 mit Wasser, sondern mit einer 5%igen Lösung des Ammoniumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure (Titriplex II) verdünnt. Die Verff. sind der Ansicht, daß die Wirkung darauf beruht, daß das Calcium nun nicht mehr an das wenig konstante Serumeiweiß gebunden ist, sondern als Ca-Äthylendiamintetraessigsäurekomplex vorliegt.

[1] Naturwissenschaften **46**, 492 (1959). Hautklinik und Mediz. Klinik, Univ. Gießen. F. ROSENDAHL

Bei der flammenphotometrischen Calciumbestimmung in Eierschalen kann nach K. MARCINKA[1] der störende Einfluß der vorhandenen Fremdelemente (P, Mg, Fe, S) durch Zugabe eines Überschusses an Phosphor beseitigt werden. Es soll mindestens die 10fache P-Menge gegenüber dem Calcium vorhanden sein. Ein darüber hinausgehender Zusatz beeinflußt die Ca-Emission nicht mehr. Die Störungen durch Mg, Fe und S werden durch den P-Zusatz auch nahezu beseitigt. Die Ca-Bestimmung ist auf $\pm$ 2,4% genau. — *Ausführung.* Man wägt 0,5g der bei 105° C getrockneten, fein zerriebenen Schalen ab und glüht die Einwaage in einem Muffelofen bei 550° C ungefähr 10—15 Std, bis die Asche vollkommen weiß geworden ist. Nach dem Abkühlen löst man die Asche in 4 ml 1:1 verd. Salzsäure, filtriert und füllt das Filtrat in einem 100ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Zur flammenphotometrischen Bestimmung wird 1 ml dieser Lösung in einem 50 ml-Meßkolben mit der überschüssigen Phosphormenge versetzt (60 mg P/100 ml Lösung) und nach Durchmischen mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Zerstäubt wird in der Acetylen-Luftflamme (Acetylendruck 102 mm Wassersäule, Luftüberdruck 0,40 at), die Messung erfolgt mit dem Zeiss-Flammenphotometer bei 625 mμ (Interferenzfilter Ca 63 J) gegen reines dest. Wasser. Die Eichkurve wird mit Calciumstandardlösungen (Konzentrationsbereich von 1—6 mg Ca/100 ml; Phosphorzugabe 60 mg P/100 ml Lösung) gewonnen.

[1] Chem. Zvesti **13**, 479—483 (1959). [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.). Lab. f. Tierphysiol., Akad. Wiss., Ivánka pri Dunaji (ČSR). M. HŘIVNÁČ

Über den Einfluß des pH-Wertes und der Temperatur auf die Perjodat-Insositreaktion (Bestimmung von Inosit) berichten G. H. SLOANE-STANLEY und P. A. LOCK[1] in einer kurzen Mitteilung. Das Mol-Verhältnis (R) von reduziertem Perjodat zu Inosit beträgt mit 2 mM HJO_4 bei 1,5 Std langem Erhitzen auf 50° C R = 5,6, außer in verdünnten Inositlösungen, in denen zu hohe Resultate erhalten werden.

Bei 55° C steigen die R-Werte in Lösungen, die auf p_H 5,5 (Acetat, Phthalat) oder auf p_H 6,5 (Phosphat) gepuffert sind, auf R = 6,5 bzw. 8. Die R-Werte sind in diesen Fällen unabhängig von der Inositkonzentration. Bei p_H 6,5 und 60 oder 70° C (R = 10) geben kleine Inositkonzentrationen zu niedrige Resultate. Die Perjodatbestimmung erfolgte in allen Fällen spektrophotometrisch[2], indem man 0,5 ml der gepufferten Lösungen mit 0,1 ml 24%iger KJ-Lösung reagieren ließ, dann mit Wasser auf 3,25 ml verdünnte und bei 445 nm maß.

[1] Biochemic. J. **73**, 8P (1959). Royal College of Surgeons, London, W.C.2 (England). — [2] Sloane-Stanley, G. H.: Biochemic. J. **73**, 8P (1959); vgl. das folgende Referat. A. Kurtenacker

Die spektrophotometrische Bestimmung von frei gewordenem Jod empfiehlt G. H. Sloane-Stanley[1] allen Laboratorien, die ein Spektrophotometer besitzen, an Stelle des maßanalytischen Verfahrens. In Lösungen, die 2—4% KJ und ungefähr 50% Methanol enthalten, mißt man je nach der Jodkonzentration etwa bei folgenden Wellenlängen: 290 nm für 10^{-5} n Lösungen, 410 nm für 10^{-4} n, 470 nm für 10^{-3} n und 580 nm für 10^{-2} n Lösungen. Zur Messung können an Stelle der teuren planparallelen Küvetten Röhren von 1,25 cm ⌀ dienen, die in dem Lichtstrahl zentriert werden, um die Lage der maximalen Durchlässigkeit zu finden. Es werden verschiedene Anwendungsmöglichkeiten für das spektrophotometrische Verfahren angegeben, darunter die Inositbestimmung mit Perjodat[2], die Bestimmung von Vinyläthern[3] usw.

[1] Biochemic. J. **73**, 8P (1959). Royal College of Surgeons, London W.C. 2 (England). — [2] Sloane-Stanley, G. H., u. P. A. Lock: Biochemic. J. **73**, 8P (1959); vgl. das vorstehende Referat. — [3] Siggia, S., u. R. L. Edsburg: Analyt. Chemistry **20**, 762 (1948). A. Kurtenacker

Eine modifizierte Hydroxamsäure-Methode zur Bestimmung der Gesamt-Fettsäureester im Plasma beschreiben D. M. Morgan und K. J. Kingsbury[1]. Die Bestimmung ist einfach durchzuführen und weist einen Fehler von ± 0,85% auf. In 106 Plasma-Proben von gesunden Personen wurden zwischen 5,94 und 18,9 mÄquiv./l veresterte Fettsäuren gefunden. — *Arbeitsweise.* Man gibt 8 ml eines Alkohol-Äthergemisches (aldehydfreier, absoluter Alkohol und peroxydfreier Äther, 3 + 1) in ein 200×25 mm-Reagensglas, das eine 10 ml-Marke hat, und setzt unter ständigem Schütteln 0,5 ml Plasma zu. Man läßt aufkochen (Wasserbad), füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf und filtriert durch ein fettfreies Whatman-Filter Nr. 43. 4 ml des Filtrates versetzt man in einem 150×25 mm-Reagensglas mit 1 ml 3,5%iger Hydroxylaminlösung (3,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 30 ml Wasser gelöst und mit Alkohol auf 100 ml aufgefüllt) und 1 ml 6%iger Natronlauge (6 g Natriumhydroxyd in 100 ml 50%igem Alkohol gelöst). Man schüttelt um, läßt 30 min stehen und setzt dann 1 ml 25%ige Salzsäure (25 ml Salzsäure, D 1,18, in 100 ml 50%igem Alkohol gelöst) und — nach Umschütteln — 1 ml Eisen(III)-chloridlösung zu (6 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 10 ml 1 n Salzsäure gelöst, 10 ml Wasser zugefügt und mit Alkohol auf 100 ml aufgefüllt). Man läßt 30 min stehen und mißt die Extinktion der Lösung bei 515 nm. Den Gehalt entnimmt man einer Eichkurve.

[1] Analyst **84**, 409—414 (1959). Surgical Unit, St. Mary's Hosp., London (England). Ursula Baumann

Zur colorimetrischen Bestimmung von Hydroxyprolin in Gewebehydrolysaten empfehlen K. I. Kivirikko und M. Liesmaa[1] Oxydation mittels Hypobromit zu Pyrrol, Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels durch Sulfit und anschließende Farbreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Größere Mengen Ammoniak stören und müssen mit Permutit entfernt werden. — *Arbeitsweise.* Ammoniakhaltige

Lösungen werden 5 min mit $^1/_{10}$ ihres Gewichtes an Permutit geschüttelt. Von der klaren Lösung gibt man 2 ml (mit weniger als 3 μg Hydroxyprolin/ml) in ein in Eiswasser stehendes Proberöhrchen. Wenn die Lösung etwa eine Temperatur von + 2° C hat, versetzt man aus einer kalten Pipette mit 2 ml gekühlter Natriumhypobromidlösung (1,8 ml Brom + 500 ml eisgekühlte 5%ige Natronlauge; die Lösung ist nach 3tägigem Stehenlassen bei + 4° C für einige Monate beständig). Nach 3—10 min fügt man aus einer 0,1 ml-Pipette 0,1 ml 16%ige Natriumsulfitlösung und nach Umschütteln 2 ml p-Dimethylaminobenzaldehydlösung (5%ig in n-Propanol) sowie 1 ml 6 n Salzsäure zu. Die Röhrchen werden 2,5 min in ein kochendes Wasserbad und danach 3 min in kaltes Wasser gestellt. Nach 10 min Stehen bei Raumtemperatur wird im Beckman-Spektralphotometer in einer 10 mm-Küvette bei 560 nm photometriert. Ein Reagentienblindwert wird in analoger Weise mit angesetzt. — Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve, die mit Hilfe von reinen Hydroxyprolinlösungen (0,1—4 μg/ml) aufgestellt wurde. Das Beersche Gesetz ist in diesem Bereich erfüllt. — Reines Tryptophan und Tyrosin täuschen etwas Hydroxyprolin vor (0,12 bzw. 0,03%), andere Aminosäuren stören nicht. — Die Methode wurde mit Erfolg an Hydrolysaten von *Gelatine*, *Rattenfell*, *Rattenmilz und Rattenleber* getestet.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **11**, 128—133 (1959). Univ. Helsinki (Finnland).

H. Garschagen

Zum Nachweis von polycyclischen und cancerogenen Kohlenwasserstoffen in Körperflüssigkeiten arbeiteten M. Büchner, K. Schimmel und A. Pietsch[1] einen Test aus. — *Ausführung.* 5—10 ml Serum, Plasma oder Vollblut werden mit der doppelten Menge Benzol versetzt und 30 min auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Man filtriert durch ein hartes Analysenfilter, wäscht mehrmals mit wenig Benzol nach und dampft die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Den Rückstand löst man in 1—2 ml Cyclohexan und trägt 0,1 ml davon auf Schl. & Sch.-Papier 2043b oder auf acetyliertes Papier der Fa. Binzer auf. Man chromatographiert aufsteigend mit Methanol-Wasser (9:1) 14 Std in einer der üblichen Kammern. Nebenher läßt man die zu erwartenden Substanzen in 10 mg-%igen Benzollösungen laufen. Die Chromatogramme werden nach dem Trocknen im UV-Licht untersucht. Ein Vergleich zwischen Normalblut und Carcinomblut zeigt, daß letzteres die zugesetzten Kohlenwasserstoffe besser löst und bindet.

[1] Ärztl. Lab. **5**, 296—298 (1959). Krankenhaus Dresden-Friedrichstadt.

Ursula Baumann

Ein papierchromatographisch-fluorometrisches Verfahren zur Bestimmung von Adrenalin(I), Noradrenalin(II) und Hydroxytyramin(III) in Harn beschreiben M. Goldstein, A. J. Friedhoff und C. Simmons[1]. — *Arbeitsweise.* Man erhitzt eine auf p_H 2 angesäuerte Urinprobe 30 min lang unter Rückfluß auf 100° C und schüttelt das abgekühlte Material zur Entfernung saurer Bestandteile 4mal mit je dem gleichen Volumen Äthylacetat aus. Dann versetzt man unter ständigem Rühren die wäßrige Phase mit 0,5 n Natronlauge bis p_H 4, gibt 5 g Natriumhydrogencarbonat und in 4 Portionen insgesamt 2,5 ml Acetanhydrid zu, rührt weiter, bis kein Schäumen mehr stattfindet, fügt 50 ml Methylenchlorid zu und rührt nochmals 10 min lang. Nach dem Abtrennen der organischen Phase in einem Scheidetrichter schüttelt man die wäßrige Schicht weitere 3mal mit je 50 ml Methylenchlorid aus, dann wäscht man die vereinigten Ausschüttelungen mit 50 ml Wasser, trocknet sie über wasserfreiem Natriumsulfat und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum. Den Trockenrückstand löst man in 0,5 ml Methanol und chromatographiert auf Whatman-Papier Nr. 1 während 24 Std aufsteigend nach System „C" von I. E. Bush[2] mit Toluol-Äthylacetat-Methanol-Wasser

(10:1:5:5), wobei man als Bezugssubstanzen je 100 μg der Acetate von I, II und III mitlaufen läßt. Diese macht man sichtbar durch Besprühen mit 10%iger Kalilauge in 50%igem wäßrigen Methanol und anschließendes Besprühen mit einer frisch hergestellten Lösung von 1% $FeCl_3$ und 2% $K_3Fe(CN)_6$, wobei die Acetate von II, I und III die R_f-Werte 0,12, 0,50 und 0,82 zeigen, schneidet auf dem Haupt-Chromatogramm die korrespondierenden Papierstücke aus, versetzt diese einzeln mit einer Mischung von Äthylendiamin und dessen Hydrochlorid und erhitzt unter Schütteln auf 50° C, wobei die Hydrolyse der Acetylverbindungen und die Kondensation der freigesetzten Catechole mit Äthylendiamin stattfindet. Diese Kondensationsprodukte lassen sich fluorometrisch nach der Methode von H. Weil-Malherbe und A. D. Bone[3] bestimmen (Wertetabelle im Original).

[1] Experientia (Basel) **15**, 80—81 (1959). Med. College, Univ. New York (USA). — [2] Biochemic. J. **50**, 370 (1951); vgl. diese Z. **137**, 440 (1952/53). — [3] Biochemic. J. **51**, 311 (1951). K. Söllner

Eine Methode zur Bestimmung von 3-Methoxy-4-hydroxymandelsäure im Harn teilen M. Sandler und C. R. J. Ruthven[1] mit. Das Prinzip der Bestimmung besteht darin, daß 3-Methoxy-4-hydroxymandelsäure nach Reinigung über Austauscher und durch Extraktion beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in Gegenwart von aktiviertem Aluminiumoxyd gemäß der Gleichung R· C HOH · COOH → R · CHO + HCOOH in Vanillin übergeführt wird, das dann mit Indol in Gegenwart von Orthophosphorsäure photometriert wird. — *Ausführung.* Auf eine 25×0,5 cm-Säule aus 1,5 g feuchtem Dowex-IX 2 (Acetatform) pipettiert man 1,0 ml Harn, läßt 2—3 min ablaufen, eluiert mit 15 ml 1 m Acetatpufferlösung von p_H 4,8 (siehe unten) 40—50 min lang und sammelt das Eluat in 15×2,5 cm großen Stopfengläsern. Nach Ansäuern mit 2,0 ml 50%iger Schwefelsäure fügt man 8g Natriumchlorid und 15 ml Äthylacetat hinzu, schüttelt 5 min, zentrifugiert und gibt die obere organische Phase in ein anderes ebensolches Glas. Die Extraktion wiederholt man mit 15 ml Äthylacetat. Man destilliert die beiden 18 ml-Portionen nacheinander unter vermindertem Druck bei 40° C ab, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Den Rückstand nimmt man unter Rotieren in 2,5 ml 5%iger Schwefelsäure auf, setzt 0,2 g aktiviertes Aluminiumoxyd hinzu, stellt 1 Std bei 1 atü in einen Autoklaven, mischt gut und zentrifugiert. In einem Reagensglas mischt man 2,4 ml Orthophosphorsäure und 0,1 m Indolreagens (50 mg Indol in 10 ml absol. Alkohol), pipettiert 1,5 ml Zentrifugatüberstand dazu, mischt ohne Blasenbildung und mißt innerhalb 5 min die Extinktion bei 495 mμ. Ebenso mißt man 1,5 ml einer Vanillinstandardlösung (2,5 μg/ml in 5%iger Schwefelsäure) und 1,5 ml 5%ige Schwefelsäure als Blindansatz. Es ist dann (Probe-Blindwert)/(Standard-Blindwert). 8,15 = μg 3-Methoxy-4-hydroxymandelsäure/ml Harn. — *1 m Ammoniumacetatpufferlösung von p_H 4,8.* 38,5 g Ammoniumacetat in 400 ml Wasser lösen, mit etwa 20 ml Eisessig auf p_H 4,8 einstellen und mit Wasser auf 500 ml auffüllen.

[1] Lancet **1959**, II, 114—115. Queen Charlotte's Maternity Hosp., London (England). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung der Catechinamine im Blut teilen P. Keenan, W. P. Kleitsch und F. L. Humoller[1] mit. Es handelt sich um eine Modifikation der Äthylendiaminmethode[2], die sich die Beobachtung zunutze macht, daß das Noradrenalinderivat sehr an Fluorescenz verliert, wenn es 30 min belichtet wird, während das beim Adrenalin nur sehr wenig der Fall ist. — *Ausführung.* Heparinplasma, am besten 10 ml, mischt man mit der gleichen Menge Natriumacetatpufferlösung (0,2 m, mit 0,5 m Natriumcarbonat auf p_H 8,4 eingestellt) und gibt auf eine 6×150 mm Säule, die mit 1 g aktiviertem Aluminiumoxyd[2] beschickt und oben auf 51 × 120 mm erweitert ist. Mit einer Geschwindigkeit von 1 Tr./2—3 sec läßt

man durchlaufen, wäscht mit 5 ml obiger Pufferlösung und 2mal mit je 5 ml Wasser. Die Amine eluiert man mit 5 ml 0,2 m Essigsäure und 5 ml bidest. Wasser, wobei man das Eluat in 16×150 mm Schraubdeckelkulturgläsern, deren Deckel mit Polyäthylen ausgekleidet sind, auffängt. Von jetzt ab muß man in abgedunkeltem Raum arbeiten und die Proben vor Licht schützen. 10 ml Eluat versetzt man mit 0,7 ml Äthylendiamin (frisch destilliert, oder destilliert gefroren aufgehoben) und 0,5 ml 2 m Äthylendiamindihydrochlorid (50 ml bidest. Wasser + 16,6 ml konz. Salzsäure + 13,3 ml Äthylendiamin mit Wasser auf 100 ml auffüllen, 1 Tag haltbar). Für 20 min stellt man im Dunkeln in ein Wasserbad von 50° C und 5 min in kaltes Wasser. Nach Sättigung mit 5—7 g Natriumchlorid schüttelt man 10 min mit 4 ml n-Butanol. Bei Anregung mit Licht von 436 mμ mißt man die Fluorescenz der Butanolphase bei 510 mμ. Von jetzt ab kann man wieder bei Licht arbeiten. Die geschlossenen Gläser setzt man 30 min einer „Tageslicht"quelle aus und mißt wieder bei 510 mμ. Ein Reagensblindansatz und bekannte Mengen der beiden Catechinamine laufen mit. — *Berechnung.* Nach Abziehen der Blindwerte rechnet man mit folgenden Gleichungen: $R_E + R_N = R_1$ (1); $xR_E + yR_N = R_2$ (2); darin sind: R_E = Fluorescenz der Adrenalinprobe; R_N = die der Noradrenalinprobe; R_1 = erste; R_2 = zweite Probeablesung; x = zweite Adrenalinstandardablesung/erste; y = zweite Noradrenalinstandardablesung/erste. (1) und (2) gelten für $R_E = (R_2 - yR_1)/(x - y)$ und für $R_N = (xR_1 - R_2)/(x - y)$. E = ($R_E \cdot \mu$g Adrenalinstandard)/Anfangsablesung des Adrenalinstandards (3). N = ($R_N \cdot \mu$g Noradrenalinstandard)/Anfangsablesung des Noradrenalinstandards (4). Darin ist E = Menge Adrenalin in Mikrogramm in der Plasmaprobe; N = Menge Noradrenalin in Mikrogramm in der Plasmaprobe. Setzt man in Gl. (3) und (4) die Werte für R_E und R_N ein, erhält man die Menge Catechinamine in der Probe. Man findet 0,1—1,5 μg Adrenalin und 0,3—4,0 μg Noradrenalin je Liter Blut (Plasma). — *Adrenalinstammlösung.* (0,5 mg/ml), 91 mg Adrenalinbitartrat in 100 ml 0,01 n Salzsäure lösen und im Kühlschrank aufheben. Daraus stellt man frisch Gebrauchslösung von 0,1 μg/ml her durch Verdünnen mit 0,1 n Essigsäure. — *Noradrenalinstammlösung.* (0,5 mg/ml), 99,5 mg Noradrenalinbitartrat entsprechend lösen und verdünnen.

[1] Clin. Chemistry **5**, 239—247 (1959). V. A. Hosp., Omaha, Nebr. (USA). — [2] Weil-Malherbe, H., u. A. D. Bone: Biochemic. J. **51**, 311 (1952); vgl. auch diese Z. **157**, 156 (1957); **159**, 462 (1957/58). E. Müller, Würzburg

Die Bestimmung von Cocarboxylase (Thiamindiphosphat, TDP) durch Ionenaustauschchromatographie beschreiben Y. Wakisaka und T. Ishida[1]. Verff. geben die Probe durch eine Kolonne mit Amberlite IRC-50 (100—200 mesh, H^+-Form), eluieren mit Wasser und bestimmen das Enzym photometrisch bei 270 mμ. — *Arbeitsweise.* Die Bestimmung wird in einem dunklen Raum ausgeführt. Als Ionenaustauschersäule dient eine 25 ml-Bürette, in die 20 ml des Harzes eingefüllt und mit Wasser so lange gewaschen werden, bis über p_H 4 keine UV-Absorption mehr beobachtet wird. Auf die so vorbereitete Säule gibt man 0,5—10 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0,1—1,5 mg TDP und läßt die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 10 ml/Std durchfließen. Das Enzym erscheint in der Fraktion von 12—18 ml. Mit der Thiochromreaktion kann die Vollständigkeit der Elution überprüft werden. Die TDP enthaltende Fraktion verdünnt man mit Salzsäure so auf 50—100 ml, daß sie 0,01 n an HCl wird. Man mißt die optische Dichte dieser Lösung bei 270 mμ und vergleicht mit einem Standardansatz. Anorganisches Phosphat, HCl, Na^+, Cu^{2+}, Thiamintriphosphat, Thiaminmonophosphat und Thiamin stören die Bestimmung nicht. zugesetztes TDP wird in reinen Proben zu 94—98%, in zusammengesetzten Proben zu 70% wiedergefunden.

[1] J. Vitaminol. (Kyoto) **4**, 245—250 (1958). Shionogi Pharmaceut. Lab., Amagasaki (Japan). Margot Zimmermann